

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA  
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ  
KATEDRA CHEMIE

# Charakterizace mikrodisperzních soustav – zeta potenciál a viskozita

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Jan Pospíšil  
Vedoucí práce: Ing. Marek Večeř, Ph.D.

2012

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA  
FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

# Characterization of microdispersions – zeta potential and viscosity

DIPLOMA THESIS

Author: Jan Pospíšil  
Supervisor: Ing. Marek Večeř, Ph.D.

2012

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jan Pospíšil**  
Studijní program: N3909 Procesní inženýrství  
Studijní obor: 2807T004 Chemické inženýrství  
Téma: **Charakterizace mikrodisperzních soustav - zeta potenciál a viskozita**  
**Characterization of microdispersions – zeta potential and viscosity**

### Zásady pro vypracování:

1. Úvod do fyzikální chemie koloidních soustav, základní pojmy a definice (koloidní soustava, hustota, viskozita, zeta potenciál, vodivost, pH, experimentální metody, jejich stanovení, atp.).
2. Literární rešerše na zadané téma.
3. Experimentální práce s optickým přístrojem Zetasizer nano ZS:
  - experimenty s připravenými koloidy, modifikace distribuce částic, pH, salinita prostředí (vodivost), atp.
  - sledování závislosti viskozity, zeta potenciálu a sedimentačního potenciálu na koncentraci a přidavku stabilizačních aditiv.
4. Vyhodnocení experimentálních dat a jejich srovnání s literaturou.
5. Zpracování výsledku prostředky Matlab a MS Office do publikovatelné podoby.

### Popis:

Diplomant bude seznámen s teoretickými základy měření vybraných fyzikálně-chemických vlastností koloidních soustav, se základy viskozimetrie polydisperzních systémů a teorií elektrické dvojvrstvy a zeta potenciálu. Diplomant provede rozsáhlou systematickou experimentální kampaň zaměřenou na získání databáze fyzikálně-chemických charakteristik různých kapalin. Typickými zástupci budou koloidní roztoky minerálů, nanosuspence oxidů kovů, atd. U vybraných kapalin bude provedeno měření zeta potenciálu.

Hlavními výsledky práce by měly být kombinace tokových křivek testovaných materiálů, evidence zdánlivého skluzu při stěně a zeta potenciál pro různé měřicí viskometrické senzory v závislosti na pH, salinitě, přidavku stabilizátoru, atd. Získaná experimentální data budou korelována s ohledem na klíčové parametry procesu.

Diplomant získá zkušenosti s experimentálním měřením viskometrických charakteristik na různých přístrojích, seznámí se s měřicím systémem pro zeta potenciál a provede náročné vyhodnocení a interpretaci primárních experimentálních dat. Diplomant bude veden k samostatné tvůrčí práci. Výsledky diplomové práce budou prezentovány na mezinárodních konferencích SSChI a CHISA, na studentské konferenci SVOČ VŠB.

### Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] BARNES, H.A. (2000), *Handbook of Elementary Rheology*. Aberystwyth: University of Wales.
- [2] HUNTER, R.J. (2003), *Introduction to Modern Colloid Science*. New York, Oxford University Press.
- [3] PASHLEY, R.M., KARAMAN, M.E. (2004), *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons.
- [4] VEREY, E.J.W., Overbeek, J.ThG. (1999), *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Mineola, Dover Publications.
- [5] ATKINS, P.W., De PAULA, J. (2006), *Atkins' Physical chemistry*. Oxford ; New York, Oxford University Press.

---

[6] LIDE, D.R. (ed.) (2004), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, CRC Press.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Marek Večeř, Ph.D.**

Datum zadání: 15.11.2011

Datum odevzdání: 20.04.2012

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
vedoucí katedry



  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.  
děkan fakulty

# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 5. Obsah DP                  |
| 2. Zásady pro vypracování DP                 | 6. Textová část DP           |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy                   |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 7) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně věnovat do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

### IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2011/2012.

Ostrava 15. 11. 2011

**Prof. Ing. Ludovít Dóbrovský, CSc., Dr.h.c.**  
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě .....

.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## ABSTRAKT

V této práci byla studována stabilita suspenzí a jejich viskozita. Z vzorků  $\text{TiO}_2$  PK180,  $\text{TiO}_2$  PK60 a bentonitu byly připraveny suspenze s objemovou koncentrací v rozmezí 5 – 20 % a bylo u nich upravováno pH. Stabilita suspenzí byla posuzována na základě měření zeta potenciálu. Z průběhu křivek závislosti zeta potenciálu na pH byly určeny izoelektrické body (IEP), kdy jsou suspenze nejméně stabilní. Z měření zeta potenciálu vychází, že suspenze jsou nejméně stabilní v oblasti kyselého pH a se zvyšováním pH jejich stabilita vzrůstá. Viskozita suspenzí byla měřena na přístroji RheoStress RS100 s rovnovážným krokovým testem smykového napětí. Výsledkem byly tokové křivky, pomocí nichž můžeme říci, že největší konzistenci vykazují vzorky s objemovou koncentrací 20 % a kyselým pH.

*Klíčová slova: zeta potenciál, viskozita,  $\text{TiO}_2$ , bentonit, stabilita suspenzí*



## ABSTRACT

In this work the stability and viscosity of suspensions has been studied. It was used samples of TiO<sub>2</sub> PK180, TiO<sub>2</sub> PK60 at concentrations in range of 5 – 20 vol. % and at different pH. The stability of suspensions was assessed on the basis of zeta potential measurement. The isoelectric points was determined. In this value of pH, the suspension is least stable. From the zeta potential measurement is clear that suspensions are unstable at range of acid pH and with increasing pH increases its stability. Viscosity of suspensions was measured on rheometer RheoStress RS100 with the equilibrium step – test of shear stress. The flow curves represent consistence of the suspensions. The highest consistence have suspensions with concentration of 20 vol. % and acid pH.

*Keywords: zeta potential, viscosity, TiO<sub>2</sub>, bentonite, suspension stability*

## **Poděkování**

Děkuji Ing. Marku Večeřovi, Ph.D. za rady, připomínky, pomoc a odborné vedení při zpracování této práce. Děkuji taky za přátelské prostředí, které mi vytvořil v průběhu zpracování této práce i v průběhu celého studia. Poděkování patří také doc. Mgr. Romanu Maršálkovi, Ph.D. za možnost využití přístroje Zetasizer Nano ZS a za odborné rady a připomínky v oblasti měření zeta potenciálu. Tato práce byla financována z projektu GAČR 104/09/0972 a SP2011/41 a SP2012/17.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b>	<b>10</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>11</b>
1.1 Elektrické vlastnosti koloidních soustav	11
1.1.1 Elektrická dvojvrstva	11
1.1.1.1 Modely elektrické dvojvrstvy	11
1.1.2 Elektrokinetické jevy	15
1.1.3 Zeta potenciál	17
1.1.3.1 Vliv vybraných faktorů na zeta potenciál	18
1.1.3.2 Zeta potenciál a stabilita koloidních systémů	20
1.2 Pohled různých autorů na stabilizaci a zeta potenciál koloidních suspenzí	20
1.3 Viskozimetrie mikrodisperzních suspenzí	21
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>23</b>
2.1 Materiály a chemikálie	23
2.2 Přístroje	24
2.3 Pracovní postupy	26
2.3.1 Příprava měrných suspenzí	26
2.3.2 Sedimentace	27
2.3.3 Stanovení hustoty vzorků titanové běloby a bentonitu	27
2.3.4 Kalibrace a měření na přístroji RheoStress RS100	28
2.3.5 Měření na přístroji Zetasizer Nano ZS	29
<b>3 CÍL PRÁCE</b>	<b>31</b>
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>32</b>
4.1 Hustoty vzorků titanové běloby a bentonitu	32
4.2 Stabilita měřených suspenzí	33
4.3 Sedimentace	34
4.4 Viskozita	40
<b>ZÁVĚR</b>	<b>44</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b>	<b>45</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ</b>	<b>47</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b>	<b>49</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b>	<b>51</b>
<b>PŘÍLOHY</b>	<b>52</b>

## ÚVOD

Koloidní systémy se vyskytují všude kolem nás a pro člověka jsou nesmírně důležité. Podle velikosti částic můžeme koloidní systémy rozdělit do několika skupin. Jednou ze skupin jsou hrubě disperzní systémy, jež může ještě dále podle velikosti částic rozdělit na makrodisperzní a mikrodisperzní soustavy. Právě oblast mikrodisperzních systémů byla pro tuto práci stěžejní. Mezi mikrodisperzní soustavy řadíme pigmenty, jílovité materiály, polymery, apod.

V této práci byly studovány zástupci pigmentů a jílovitých materiálů, a to suspenze titanové běloby a bentonitu. Titanová běloba je oxid titaničitý v pigmentové formě. V dnešní době jde o jeden z nejvíce používaných a nejvýznamnějších bílých pigmentů. Využívá se v řadě odvětví, např. barvy, výroba papíru, kosmetika, katalyzátor, apod.

Znalost vlastností takových mikrodisperzních systémů je proto velmi důležitá. V této práci jsem se zaměřil jak na vlastnosti na fázovém rozhraní pevná látka – kapalina – zeta potenciál, tak i na jejich tokové chování – viskozitu.

Cílem práce je zjistit za jakých podmínek jsou dané mikrodisperzní systémy stabilní a co jejich stabilitu ovlivňuje a do jaké míry. Dalším cílem je změřit viskozitu těchto systémů, která bude charakterizována tokovými křivkami jednotlivých suspenzí.

Diplomovou práci jsem se snažil psát tak, aby její některé části mohli být následně bez dalších velkých úprav použity při psaní odborných článků v „impaktovaných“ časopisech, proto obsažené grafy jsou uvedeny pouze ve stupních šedi.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

### 1.1.1 Elektrická dvojvrstva

Mnoho látek při styku s polárním médiem (např. vodou) získává povrchový náboj. Tento náboj ovlivňuje rozložení iontů blízkých povrchu v polárním médiu. Ionty opačného náboje jsou přitahovány směrem k povrchu a ionty stejného náboje jsou od tohoto povrchu odpuzovány. Takové rozložení elektrického náboje vede k formování elektrické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva může být rozdělena na vnitřní – pevnou vrstvu a vnější – difúzní vrstvu. Rozhraní mezi těmito vrstvami je rozděleno mezi obě tyto vrstvy. Ionty ve vnitřní vrstvě mezi povrchem a sdílenou oblastí obou vrstev jsou považovány za nepohyblivé (stabilní). Ve vnější difúzní vrstvě jsou ionty silně přitahovány k povrchu a jsou pohyblivé. Teorie elektrické dvojvrstvy se zabývá tímto rozdělením iontů a velikostí elektrických potenciálů, které se vyskytují v místě nabitého povrchu. Elektrický potenciál ve sdílené vrstvě je známý jako zeta potenciál  $\zeta$ , který charakterizuje sílu elektrické dvojvrstvy a je rozhodujícím faktorem pro rozdělení iontů v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy [1, 2].

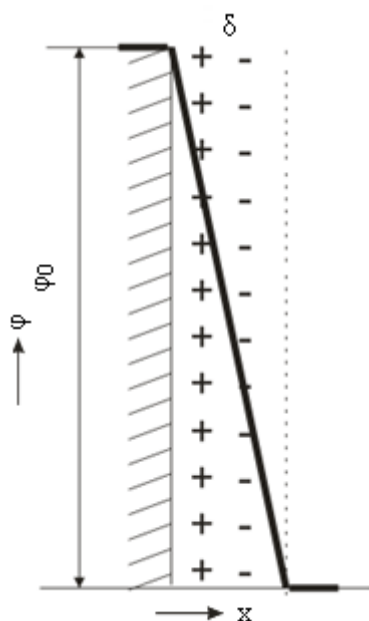
#### 1.1.1.1 Modely elektrické dvojvrstvy

Každý z navržených modelů se přibližuje skutečnosti do určité míry. Jejich věrohodnost je posuzována podle toho, jak dalece jsou matematické vztahy a kvalitativní závěry vyplývající z modelové představy ve shodě s experimentálními fakty.

##### Helmholtzův model

Náboj vnitřní vrstvy je úplně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů a plošná hustota náboje této vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu. Elektrickou dvojvrstvu si tak můžeme představit jako deskový kondenzátor s opačně nabitými deskami. Jedna deska je tvořena ionty fixovanými na povrchu pevné fáze. Druhá deska je tvořena opačně nabitými ionty, které pochází z kapalného prostředí. Potenciál klesá z hodnoty potenciálu povrchu tuhé fáze  $\varphi_0$  na nulovou hodnotu lineárně v úzké mezeře mezi oběma vrstvami, viz. obr. 1.

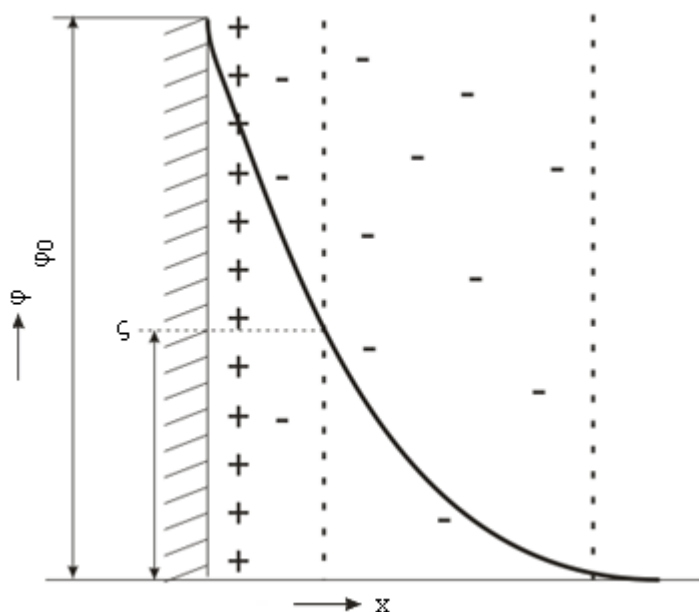
Tento první model popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku), kdy difuzní Gouyova-Chapmanova vrstva je stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy. Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy neobjasňuje řadu skutečností souvisejících s elektrokinetickými jevy. K zásadním nedostatkům patří to, že tloušťka dvojvrstvy je velmi malá a blíží se molekulovým rozměrům, autoři předpokládali nehybnost dvojvrstvy a nebyl zohledněn tepelný pohyb [3, 4].



**Obr. 1** Helmholtzova elektrická dvojvrstva s vyznačeným lineárním poklesem potenciálu/ volně překresleno dle [3].

### Gouyův-Chapmanův model

Koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Pokud předpokládáme, že vnitřní vrstva je nabitá kladně, pak největší koncentrace aniontů bude v blízkosti vnitřní vrstvy a se zvětšující se vzdáleností bude klesat. Naopak koncentrace aniontu se zvětšující se vzdáleností od vnitřní vrstvy bude stoupat. Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Za předpokladu, že ionty jsou elektricky nabitě body bez vlastních rozměrů, vypracovali Gouy a Chapman matematickou teorii, která popisuje úbytek potenciálu a hustoty náboje v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Hodnota potenciálu z hodnoty potenciálu tuhé fáze klesá nelineárně na nulovou hodnotu [4], viz. obr. 2.



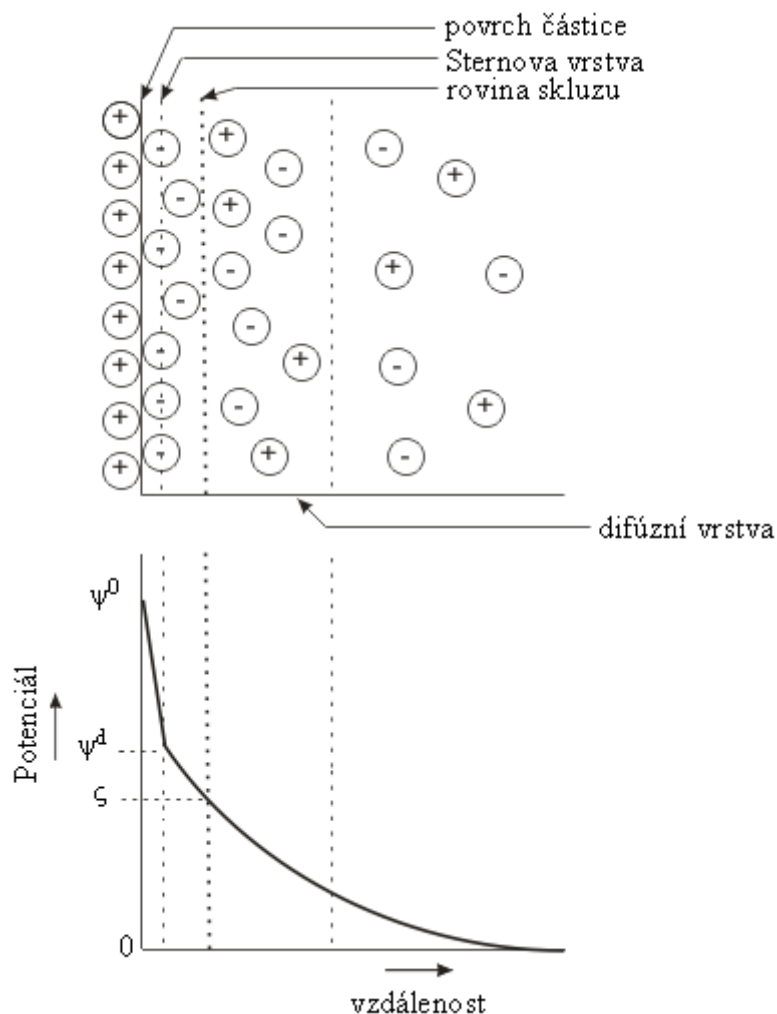
**Obr. 2** Gouyho – Chapmanova elektrická dvojvrstva s vyznačeným potenciálovým spádem/ volně překresleno dle [3].

### Sternův model

Tento model sjednocuje představy Helmholtzovy a Gouyův-Chapmanovy elektrické dvojvrstvy. Autor tohoto modelu vycházel ze dvou základních předpokladů:

1. ionty mají zcela určité rozměry a jejich středy se tedy nemůžou přiblížit k povrchu tuhé fáze blíže než na vzdálenost iontového poloměru
2. přihlédl ke specifickým neelektrickým interakcím iontů s povrchem tuhé fáze. Toto vzájemné působení je podmíněno existencí pole adsorpčních sil, které se uplatňují v určité malé vzdálenosti od povrchu.

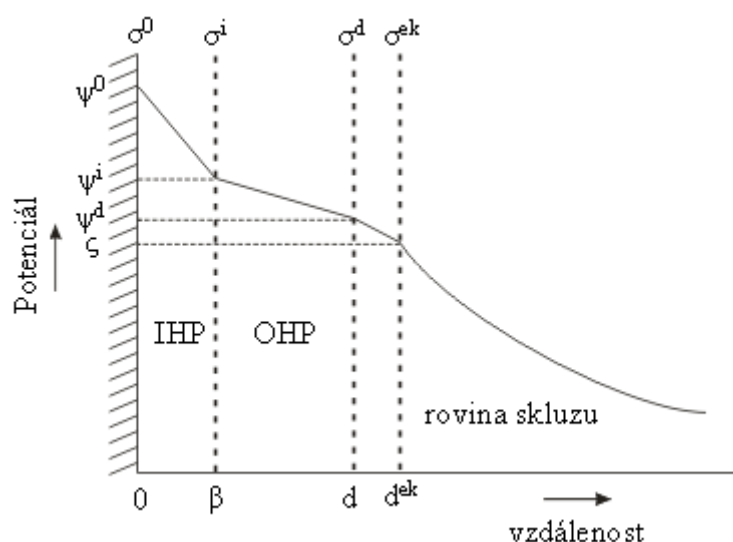
Vnější vrstva elektrické dvojvrstvy se skládá z těsně přiléhající plošné vrstvy (tzv. Sternovy vrstvy), která je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (majícími proti silám elektrostatickým krátký dosah) a z difúzní vrstvy, tvořené ionty vázanými elektrostatickými silami (tato část vnější vrstvy bývá označována jako Gouyova-Chapmanova vrstva), které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy. Potenciál dvojvrstvy klesá nejprve prudce na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak pozvolna k nule. Z obr. 3 je zřejmé, že celkový potenciálový rozdíl se skládá z poklesu potenciálu  $\psi^d$  v difúzní části dvojvrstvy a z rozdílu potenciálu  $(\psi - \psi^0)$  [3, 4].



**Obr. 3** Schématické znázornění struktury elektrické dvojvrstvy podle Sternovy teorie s vyznačeným potenciálovým spádem [2].

V některých případech je lepší Sternovu vrstvu ještě více rozdělit. Sternova vrstva je poté rozdělena na vnitřní Helmholtzovu vrstvu (*IHL*) vázanou na povrchu, vnitřní Helmholtzovou plochu (*IHP*), vnější Helmholtzovu vrstvu (*OHL*) lokalizovanou mezi *IHP* a vnější Helmholtzovou plochou (*OHP*). Tuto situaci pro jednoduchý případ ukazuje obr. 4. Toto rozdělení může nastat, když některé typy iontů jsou specificky adsorbované na povrch, kde jiné typy iontů interagují s povrchovým nábojem pouze skrz elektrostatické síly.





**Obr. 4** Schématické znázornění nábojů a potenciálů na kladně nabitém rozhraní [5].

Oblast mezi povrchem (elektrický potenciál  $\psi^0$ , hustota náboje  $\sigma^0$ ) a vnitřní Helmholtzovou plochou (vzdálenost  $\beta$  od povrchu) je bez náboje. *IHP* (elektrický potenciál  $\psi^i$ , hustota náboje  $\sigma^i$ ) je místo specificky adsorbovaných iontů. Difúzní vrstva začíná ve vzdálenosti  $x = d$  (vnější Helmholtzova plocha), s potenciálem  $\psi^d$  a hustotou náboje  $\sigma^d$ . Rovina skluzu se nachází v  $x = d^{ek}$ . Potenciál v této oblasti je elektrokinetický nebo zeta potenciál [5].

### 1.1.2 Elektrokinetické jevy

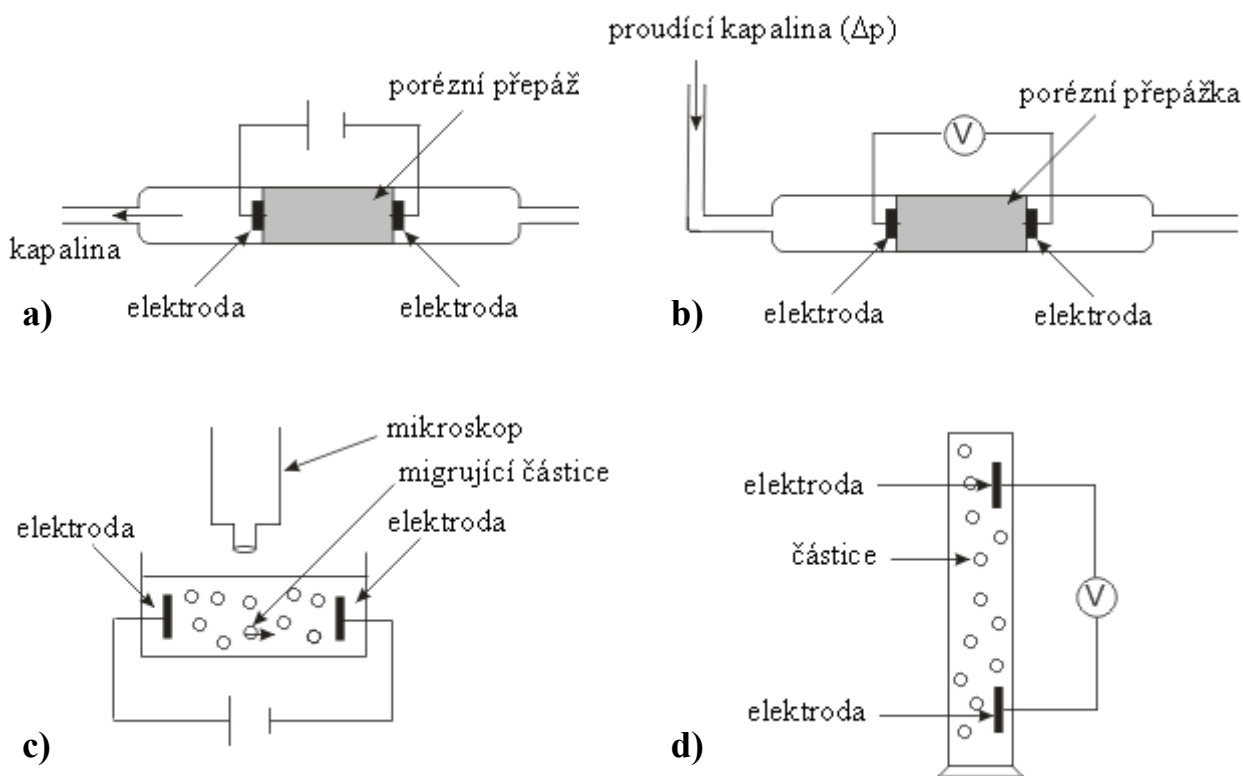
Existují různé postupy pomocí, kterých může být určen zeta potenciál. Souhrnně je označujeme jako elektrokinetické jevy. Nastávají vždy, když se jedna z fází pohybuje vzhledem k jiné fázi a existuje náboj na rozhraní mezi fázemi. V případě koloidních suspenzí mohou nastat v případě, kdy se částice usazují vlivem gravitace nebo v centrifuze.

Pokud částice nesou elektrický náboj a usazují se, pak vytvoří měřitelný potenciální rozdíl označovaný jako sedimentační potenciál (obr. 5d). Klesající pohyb pozitivně nabitých částic způsobuje nepatrné pokřivení difúzní dvojvrstvy, neboť negativně nabití ionty se snaží udržet. Výsledkem je formování malého dipólu okolo každé částice. Součtem těchto dipólů je měřitelný elektrický potenciál, který bude u dna suspenze pozitivní. Měřením tohoto potenciálního rozdílu, který je v řádu voltů, můžeme určit efektivní náboj nebo potenciál (zeta potenciál) částic.

Stejný potenciál lze odhadnout vložení suspenze do elektrického pole a měřením rychlosti částic. Tento proces se označuje jako elektroforéza (obr. 5c) a je analogický s transportem iontů v elektrickém poli kromě toho, že je možné sledovat pohyb jednotlivých částic pomocí vhodné mikroskopické techniky.

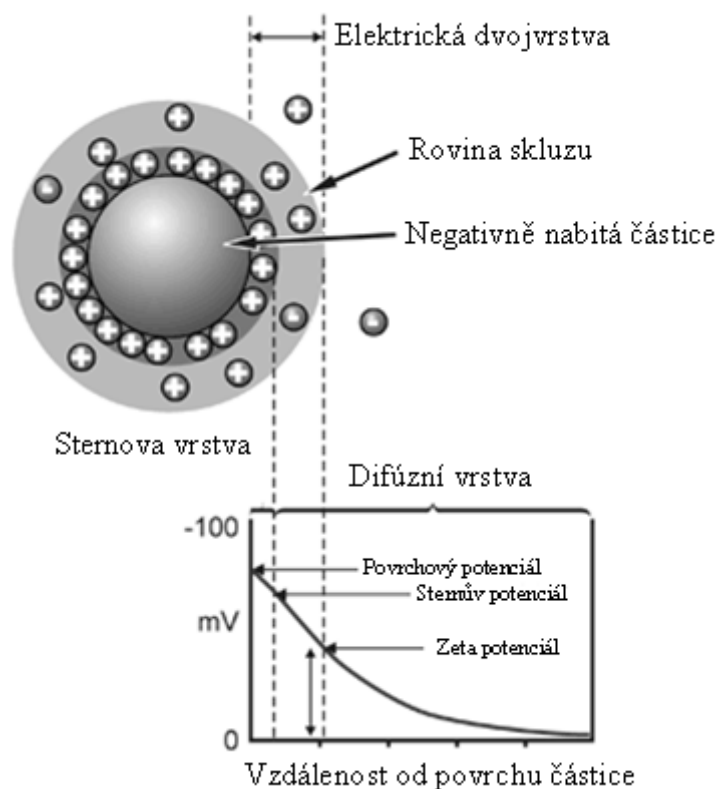
Další elektrokinetický jev nastává, když aplikované elektrické pole je na koncích kapiláry vyrobené ze skla nebo podobného materiálu a naplněné kapalinou (např. vodou). Stěny kapiláry ponesou elektrický náboj, který bude mít velikost určenou pH. Tento náboj bude vyrovnáván protiionty v roztoku v blízkosti stěn. Působením vnějšího elektrického pole na tento systém (s elektrodami umístěnými na obou koncích kapiláry) se bude kapalina pohybovat. Tento proces nazýváme elektroosmóza (obr. 5a). Objem kapaliny přenesený za jednotku času elektrickým polem může být použitý k určení velikosti zeta potenciálu na stěně kapiláry [6].

Posledním z elektrokinetických jevů je proudový potenciál, který je inverzní k elektroosmóze (obr. 5b). Rozdíl potenciálů, který se ustaví mezi konci porézní přepážky, čímž může být kapilára, jestliže přepážkou protéká zředěný roztok elektrolytu působením tlaku. U tohoto elektrokinetického jevu nedochází k pohybu kapaliny vlivem vnějšího elektrického pole. Na elektrodách umístěných na koncích porézní přepážky se měří potenciální rozdíl vznikající průchodem kapaliny přes porézní přepážku [5].



**Obr. 5** Metody elektrokinetického měření/ volně překresleno dle [7].

### 1.1.3 Zeta potenciál



**Obr. 6** Zeta potenciál/ volně překresleno dle [8].

Zeta potenciál neboli elektrokinetický potenciál je jednou z důležitých vlastností nanočástic a mikročástic rozptýlených v disperzním prostředí. Tento potenciál není přímo měřitelný, proto bylo třeba nalézt vztah mezi zeta potenciálem a jinou, měřitelnou, veličinou. Takovou veličinou je rychlost pohybu částic.

K zavedení vztahu mezi rychlostí částice a jejího elektrického náboje nebo potenciálu je nezbytné vědět, co se děje na rozhraní mezi částicí a obklopující kapalinou. Můžeme předpokládat, že vrstva rozpouštědla (obvykle vody) je vázána k částici. Avšak ve velmi malé vzdálenosti od povrchu částice se kapalina začíná pohybovat vzhledem k pevné fázi. Tento povrch, který obaluje každou částici a který vyznačuje místo, kde se kapalina začíná pohybovat vzhledem k pevné fázi, označujeme jako rovinu skluzu. Elektrostatický potenciál v této vrstvě vztažený k potenciálu v rozpouštědle se nazývá elektrokinetický nebo častěji zeta potenciál, viz. obr. 6.

Z rychlosti pohybu částice je možné poté vypočítat elektroforetickou pohyblivost a následně zeta potenciál.

Elektroforetickou pohyblivost můžeme vypočítat podle následujícího vztahu

$$v = \mu_e \cdot E, \quad (1.1)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu částic,  $\mu_e$  je elektroforetická pohyblivost a  $E$  je intenzita elektrického pole.

Přepočet elektroforetické pohyblivosti na zeta potenciál popsal mimo jiné Smoluchowski

$$\mu_e = \frac{\zeta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta}, \quad (1.2)$$

kde  $\mu_e$  je elektroforetická pohyblivost,  $\epsilon_r$  je permitivita kapaliny,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\zeta$  je zeta potenciál a  $\eta$  je dynamická viskozita kapaliny.

V této rovnici autor předpokládá migraci iontů ve stacionární kapalině, nevodivé částice a malou povrchovou vodivost. Neuvažuje různý tvar částic a ve srovnání s poloměrem částic předpokládá úzkou dvojvrstvu. Smoluchowskiho rovnice je doporučena pro měření ve vodných roztocích [6, 9, 14].

### 1.1.3.1 Vliv vybraných faktorů na zeta potenciál

Pomocí zeta potenciálu je možné charakterizovat stabilitu koloidní soustavy, proto se v následujícím textu zaměřím na některé faktory, které jeho hodnotu ovlivňují.

#### Vliv indiferentního elektrolytu

Tyto elektrolyty neobsahují ionty schopné zabudovat se do krystalové mřížky koloidní částice a zeta potenciál snižují obecně v důsledku zvýšení koncentrace protiiontů a stlačení dvojvrstvy. Při zavádění indiferentních elektrolytů do systému může nastat dvojí případ:

- a) přidává se elektrolyt, jehož jeden ion je shodný s protiionty,
- b) zavedený elektrolyt nemá shodné ionty se stabilizujícím elektrolytem.

Při zkoumání vlivu indiferentních elektrolytů se dospělo k názoru, že zeta potenciál ovlivňují ionty, jejichž náboj má opačné znaménko než koloidní částice a stejné znaménko jako protiionty.

### Vliv neindiferentního elektrolytu

Působení elektrolytu obsahujícího ion schopný účasti v krystalové mřížce disperzní fáze spočívá v tom, že tento ion může jako ion určující potenciál zvyšovat hodnotu povrchového potenciálu. Zbývající ion, jehož náboj má stejné znaménko jako náboj protiiontu, je schopen stlačovat elektrickou dvojvrstvu. Při malých koncentracích neindiferentního elektrolytu se projevuje tendence, spojená s povrchovým účinkem iontu, který je schopen se zabudovat do krystalové mřížky. Při větších koncentracích je stavba krystalové mřížky již ukončena a dochází ke stlačování dvojvrstvy. Proto se přidavkem stále větších koncentrací elektrolytu zeta potenciál nejprve zvyšuje, až dosáhne maxima a poté klesá.

### Vliv pH prostředí

Zeta potenciál koloidních částic může být značně ovlivněn hodnotou pH prostředí, jelikož vodíkové i hydroxidové ionty jsou vysoce adsorbovatelné. U vodíkových iontů je to způsobeno malým poloměrem, který dovoluje, aby se částice přiblížily těsně k povrchu tuhé fáze, zatímco u hydroxidových iontů je to dáno velkým dipólovým momentem. Existuje taková hodnota pH, při které zeta potenciál bude mít nulovou hodnotu a systém se ocitne v tzv. izoelektrickém stavu.

### Vliv koncentrace koloidního systému

Obecnou úvahou je možné předpokládat, že při zředování koloidního systému se musí zeta potenciál zvyšovat, protože tloušťka elektrické dvojvrstvy se zvětšuje vlivem poklesu koncentrace protiiontů. Zvyšování koncentrace koloidního systému samozřejmě vede k opačnému ději.

### Vliv teploty

Se vzrůstající teplotou vzrůstá intenzita tepelného pohybu protiiontů a zvyšuje se tloušťka dvojvrstvy, tím pádem se zvyšuje hodnota zeta potenciálu. Při snižování teploty dochází k opačnému ději a zeta potenciál se snižuje [3, 10].

### **1.1.3.2 Zeta potenciál a stabilita koloidních systémů**

Koloidní částice v disperzním prostředí vykazují Brownův pohyb a z toho důvodu dochází k jejich častým srážkám. Stabilita koloidních systémů je tudíž určena vzájemným působením mezi částicemi během srážky, neboli rovnováhou mezi odpuzujícími a přitažlivými silami mezi částicemi. Pokud je stabilita způsobena nábojem částice (elektrostatická stabilizace), odpudivé síly závisí na stupni překrytí elektrické dvojvrstvy a přitažlivé síly jsou určeny van der Waalsovými interakcemi. Jestliže velikost odpudivé síly bude větší, než velikost síly přitažlivé bude koloidní systém stabilní. Pro elektricky nabitou suspenzi je možné takovou rovnováhu sil popsat teorií DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey, Overbeek). V této teorii je celková potenciální energie součtem velikosti sil přitažlivých a odpudivých. Energetická bariéra, která vychází z velikosti odpudivých sil, zabrání, aby se dvě částice k sobě přiblížily a držely pospolu, pokud nemají dostatečnou tepelnou energii potřebnou k překonání této bariéry. Už dlouho platí, že zeta potenciál je velmi dobrý ukazatel velikosti odpudivých sil mezi koloidními částicemi a měření zeta potenciálu je běžně využíváno k určování stability koloidů. Obecně platí, že částice suspenzí, které mají zeta potenciál mimo rozmezí -30 mV až +30 mV můžeme považovat za stabilní [11, 12, 13].

## **1.2 Pohled různých autorů na stabilizaci a zeta potenciál koloidních suspenzí**

V článku [15] se autoři zabývali stabilitou a reologií vodných suspenzí  $\text{BaZrO}_3$ . Byla studována změna zeta potenciálu při změně pH suspenzí a změně koncentrace přídavku anionaktivního polyelektrolytu. Reologické vlastnosti byly sledovány při koncentraci 27 obj.%. Izoelektrický bod  $\text{BaZrO}_3$  byl nalezen při  $\text{pH} \sim 5,5$  a klesá, jestliže je prášek kalcinovaný z důvodu eliminace OH skupin na povrchu. Přídavkem anionaktivního polyelektrolytu podporuje posun izoelektrického bodu směrem k nižšímu pH. K přípravě stabilní koncentrované suspenze je zapotřebí přídavku polyelektrolytu i silné báze. Suspenze, která vykazovala optimální reologické vlastnosti byla připravena přídavkem 1,5 hm.% silné báze a 1 – 1,6 hm.% polyelektrolytu.

Určením reologických a elektrokinetických vlastností průmyslového kaolinu v rozmezí objemových koncentrací 0,2 až 0,47 s přídavkem křemičitanu sodného se pojednává v článku [16]. pH a elektrická vodivost vzrůstá s přídavkem dispergátoru a/nebo zvyšováním objemové

koncentrace disperze. Elektroforetická pohyblivost, negativní pro všechny zkoumané vzorky, byla více negativní po přidavku dispergátoru a naopak méně negativní při zvyšování koncentrace suspenzí. Minimální hodnota zeta potenciálu potřebná ke stabilizaci disperzí získaná v této práci byla podobná hodnotám, které získali jiní autoři pro disperze kaolinu s jinou deflokulační látkou.

Autoři článku [17] se zabývali zejména zeta potenciálem, mezí toku a chováním v čase u jílového materiálu – bentonitu. Tyto vlastnosti byly sledovány při koncentracích bentonitu 3, 5 a 7 hm.%. Mez toku klesá s časem, kdy jsou suspenze v klidu. Rovnovážné hodnoty meze toku je dosažena po 24 hodinách. Disperze bentonitu bez přidavku aditiv vykazují zeta potenciál větší než 50 mV. Po přidavku fosfátových aditiv není hodnota zeta potenciálu těchto suspenzí větší než 48 mV.

O stabilizaci koloidních disperzí fotokatalyticky aktivního  $\text{TiO}_2$  p25 široce používaného v praktických aplikacích je pojednáno v článku [18]. Do vodných suspenzí tohoto pigmentu byl přidáván surfaktant Gemini a měřen zeta potenciál k určení stability těchto suspenzí. Ve vodných suspenzích byly pozorovány aglomeráty, avšak po přidavku surfaktantu tyto aglomeráty zmizely. Bylo zjištěno, že proces stabilizace je ovlivněn koncentrací surfaktantu. Koncentrace v rozmezí  $1 - 250 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  mají největší vliv na stabilizaci disperzí, díky elektrostatickým odpuzováním částic  $\text{TiO}_2$  p25 a suspenze s takovým přidavkem surfaktantu jsou nejstabilnější.

### 1.3 Viskozimetrie mikrodisperzních suspenzí

Mikrodisperzní soustavy řadíme do skupiny nenewtonských kapalin. Pro stanovení viskozitní funkce za podmínek smykového toku takových kapalin se hodí pouze přístroje, které umožňují realizovat kinematické podmínky smykového toku a umožňují stanovit smykovou rychlost a smykové napětí z primárních dat experimentu a kalibračních charakteristik přístroje. Mezi takové přístroje řadíme rotační viskozimetry s různou geometrií. Mezi nejběžnější patří geometrie válec – válec a disk – disk.

Správné stanovení viskozitních funkcí může být však velmi ovlivněno nestabilitou měřených suspenzí. Nestabilita se může projevit např. rychlou sedimentací. Během měření na rotačních viskozimetrech by neměla suspenze sedimentovat, jinak bude výsledek značně ovlivněn.

Dalším negativním vlivem na stanovení viskozitních funkcí je vliv zdánlivého skluzu při stěně. Mikrodisperzní suspenze jsou v blízkosti stěn nehomogenní. V oblasti bezprostředně

přilehlé ke stěnám je obecně snížena koncentrace dispergované fáze a tím pádem je odpovídajícím způsobem snížena i viskozita. Eliminovat zdánlivý skluz při stěně je možné např. zdrsněním stěn.

Ovlivňujícím faktorem při stanovení viskozitní funkce může být i vliv sertvačnosti při testování nízkoviskozních kapalin při velké rychlosti, což vede ke vzniku sekundárních proudů a zvýšení odporu kladeného testovanou kapalinou. Tento stav se projeví nadhodnocením dat smykového napětí a zkreslením viskozitní funkce [19, 20].



## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Materiály a chemikálie

V diplomové práci jsem použil dva vzorky titanové běloby v krystalové modifikaci anatas, které se od sebe liší mimo jiné obsahem  $\text{TiO}_2$  (specifikace měřených vzorků, které uvádí výrobce těchto pigmentů, jsou shrnuty v tab. 1). Dalším měřeným vzorkem byl bentonit.

#### Měřené vzorky titanové běloby

$\text{TiO}_2$  PRETIOX PK60, Precheza a.s., Přerov

$\text{TiO}_2$  PRETIOX PK180, Precheza a.s., Přerov

#### Měřený vzorek bentonitu

Bentonit B70, neupravený, Rokle

**Tab. 1** Specifikace měřených vzorků titanové běloby Pretiox.

Specifikace	Jednotky	Typ titanové běloby	
		PK60	PK180
Obsah $\text{TiO}_2$	[hm. %]	97,5	99,4
pH vodného roztoku	[-]	min. 2,5	min. 7
Specifický povrch	[%]	32,3	13

Další chemikálie

- destilovaná voda
- kyselina chlorovodíková
- hydroxid sodný

## 2.2 Přístroje

Analytické váhy AA160 (přesnost 0,0001g, Denver Instrument Company, Německo)

pH metr, konduktometr MULTI 340i (Vitrum, Česká republika)

Reometr RheoStress RS100 (Haake Technik, Německo)

Na tomto rotačním viskozimetru byla měřena viskozita měrných suspenzí. Viskozita se určuje podle Newtonovy definiční rovnice:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (2.1)$$

kde  $\eta$  je viskozita,  $\tau$  je smykové napětí a  $\dot{\gamma}$  je smyková rychlost.

Přístroj pracuje na principu kontrolovaného napětí (tzv. controlled stress režim). U takto konstruovaných reometrů se nastaví krouticí moment na hřídeli motoru (smykové napětí) a měří se výsledná rychlost otáčení vřetene (smyková rychlost). Pro smykové napětí  $\tau$  platí vztah:

$$\tau = Md.A, \quad (2.2)$$

kde  $\tau$  je smykové napětí,  $Md$  je krouticí moment a  $A$  je smykový faktor.

Smyková rychlost  $\dot{\gamma}$  je charakterizována vztahem:

$$\dot{\gamma} = \Omega.M, \quad (2.3)$$

kde  $\dot{\gamma}$  je smyková rychlost,  $\Omega$  je úhlová rychlost a  $M$  je stříhový faktor [21].

Jako měrný systémy jsem zvolil systém válec – válec.

Měrný systém válec – válec

Tento systém se skládá z válcové nádoby a válcového rotoru o průměru 40 mm (viz. obr. 7). Geometrie tohoto měrného systému je vyjádřena poměrovými čísly a ty jsou stanoveny následovně:

$$R_a / R_i = 1,0847$$

$$R_s / R_i = 0,3$$

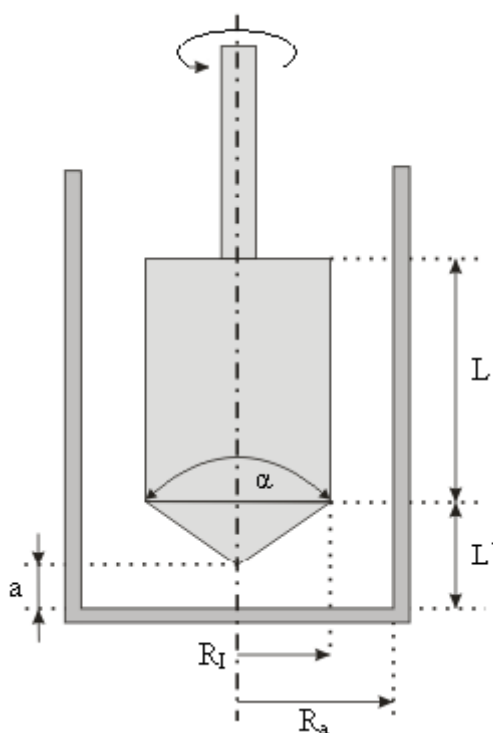
$$L / R_i = 3$$

$$L' / R_i = 1$$

$$\alpha = 120^\circ$$

**Tab. 2** Specifikace měrného systému.

Měrný systém	Z40 DIN
Poloměr $R_I$ [mm]	20
Délka $L$ [mm]	60
Vzdálenost $a$ [mm]	8
Poloměr $R_a$ [mm]	21,7
$A$ [Pa/Nm]	5575
$M$ [ $s^{-1}/rad.s^{-1}$ ]	12,29



**Obr. 7** Schématické znázornění měrného systému válec – válec,  $L$  je délka válce,  $R_I$  je poloměr vnitřního válce,  $R_a$  poloměr vnějšího válce,  $a$  je vzdálenost ode dna nádoby,  $\alpha$  je úhel kužele/ volně překresleno dle [21].

#### Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Spojené království)

Pomocí tohoto přístroje je možné měřit zeta potenciál, velikost částic a molekulovou hmotnost. V rámci této diplomové práce byl přístroj využit jen k měření zeta potenciálu. Přístroje řady Zetasizer Nano vypočítávají zeta potenciál stanovením elektroforetické pohyblivosti a potom použitím Henryovy rovnice. Elektroforetická pohyblivost se získá provedením elektroforézy vzorku a změřením rychlosti částic s použitím metody LDV (Laser Doppler Velocimetry).

Pro elektroforetickou mobilitu platí vztah

$$U_e = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(ka)}{\eta}, \quad (2.4)$$

kde  $U_e$  je elektroforetická mobilita,  $\varepsilon$  dielektrická konstanta,  $\zeta$  je zeta potenciál,  $\eta$  viskozita a  $f(ka)$  je Henryova funkce.

Pro určení Henryovy funkce se používají obecně dvě aproximace, buď Smoluchowskiho nebo Huckelovy. Pro měření zeta potenciálu v této diplomové práci byla zvolena Smoluchowskiho aproximace, jejíž odpovídající hodnota je 1,5. Tato aproximace může být použita pro systémy, jejichž velikost částic je větší než 0,2  $\mu\text{m}$ .

Jako zdroj světla se používá laser 532 nm. Tento laserový paprsek prochází středem kyvety naplněné vzorkem a detekuje se rozptyl v úhlu 17°. Když se na kyvetu aplikuje elektrické pole, všechny částice pohybující se vzorkem způsobí, že detekovaná intenzita světla kolísá s frekvencí úměrnou rychlosti částic. Detektor odešle tuto informaci na digitální procesor signálu. Tato informace pak přejde do počítače, kde software vytvoří frekvenční spektrum, ze kterého se vypočítá elektroforetická pohyblivost, a tím pádem i zeta potenciál. Tato metoda se obecně nazývá DLS (Dynamic Light Scattering Method) [22].

## 2.3 Pracovní postupy

### 2.3.1 Příprava měrných suspenzí

Do kádinky jsem navážil dané množství titanové běloby resp. bentonitu a dolil daným množstvím destilované vody (navážené množství titanové běloby resp. bentonitu a množství destilované vody shrnuje tab. 3), čímž jsem získal suspenze o objemové koncentraci v rozmezí 5 – 20 %. Hustotu destilované vody jsem předpokládal 1  $\text{g/cm}^3$ . Suspenzi jsem intenzivně míchal a poté ji rozlil do čtyř 100  $\text{cm}^3$  kádinek a upravil pH tak, že pH bylo v rozmezí 1,5 - 11.

**Tab. 3** Množství  $\text{TiO}_2$  a destilované pro přípravu měrných suspenzí s různým objemovým zlomkem.

Označení vzorku	Objemová koncentrace suspenze [%]	Navážené množství $\text{TiO}_2$ [g]	Objem destilované vody [ $\text{cm}^3$ ]	Množství roztoku [ $\text{cm}^3$ ]
PK180	5	56,6652	380	400
	10	113,2596	360	400
	20	226,4817	320	400
PK60	5	64,2328	427,5	450
	10	128,3736	405	450
	20	256,5401	360	450
Bentonit	10	100,2336	540	600
	15	150,3011	510	600
	20	267,2982	640	800

### Úprava pH měrných suspenzí

K úpravě pH měrných suspenzí jsem použil roztoky  $1 \text{ mol/dm}^3$  kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného o koncentracích  $1 \text{ mol/dm}^3$  a  $2 \text{ mol/dm}^3$ . Množství roztoku použité k úpravě pH bylo tak malé, že neovlivní původní objemovou koncentraci měrných suspenzí. Do série měrných suspenzí byl zařazen i vzorek, jehož pH nebylo upravováno. Přesnou hodnotu pH jsem změřil na pH metru.

### **2.3.2 Sedimentace**

Suspenze o různém pH jsem nalil do  $100 \text{ cm}^3$  odměrných válců. Čas nalití suspenzí jednoho objemového zlomku do odměrných válců jsem označil čas = 0 a od tohoto okamžiku jsem po dobu pěti dnů sledoval sedimentaci.

### **2.3.3 Stanovení hustoty vzorků titanové běloby a bentonitu**

Do  $50 \text{ cm}^3$  odměrného válce jsem odměřil dané množství destilované vody a zvažil na dvě desetinné místa. Poté jsem přidával dané množství jednotlivých vzorků titanové běloby a bentonitu do té doby, než objem suspenze ve válci vystoupil na žádanou hodnotu. Následně jsem suspenzi zvažil. Celý postup jsem pro každý vzorek třikrát opakoval s jinými objemy destilované vody a jiným množstvím vzorku. Do vztahu pro výpočet hustoty jsem dosadil za hmotnost resp. objem rozdíl hmotností resp. objemů před a po přidavku vzorku.

### 2.3.4 Kalibrace a měření na přístroji RheoStress RS100

#### Kalibrace přístroje RS100

Jako viskozitní standard ke kalibraci přístroje byl použit minerální olej, jehož viskozita byla na rotačním viskozimetru měřena při dvou teplotách, 23°C a 25°C. Stanovení teplotní závislosti kinematické viskozity bylo provedeno v kapilárních Ubbelohdeho viskozimetrech. Charakteristiky použitých kapilárních viskozimetrů shrnuje tab. 4. Fyzikální vlastnosti kalibračního oleje jsou uvedeny v tab. 5.

**Tab. 4** Charakteristiky použitých kapilárních viskozimetrů.

Označení	Rozsah měření [mm <sup>2</sup> /s]	Průměr kapiláry [mm]	Konstanta
Ubbelohde DIN IIc	30 – 300	1,50 ± 0,01	0,34362
Ubbelohde DIN III	100 – 1000	2,01 ± 0,01	0,57991

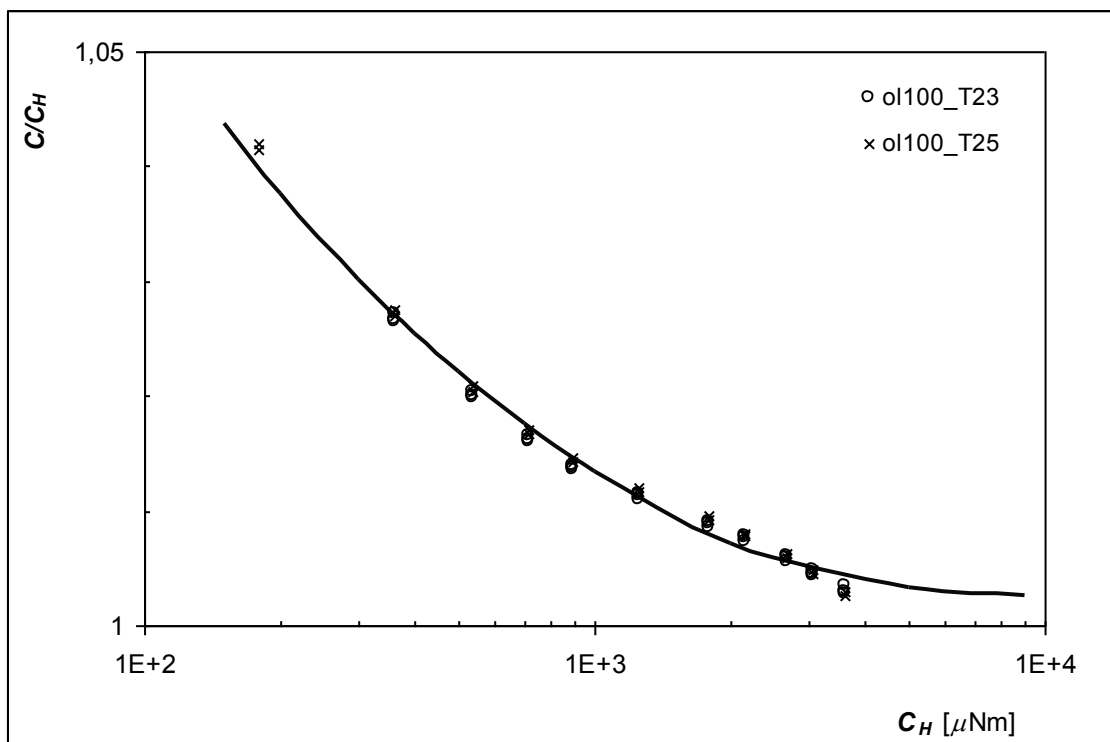
**Tab. 5** Fyzikální vlastnosti kalibračního oleje.

	$T$ [°C]	$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	$d\rho/dT$ [g.cm <sup>-3</sup> .°C <sup>-1</sup> ]	$\nu$ [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$d\ln \nu/dT$ [°C <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [mPas]	$d\ln \eta/dT$ [°C <sup>-1</sup> ]
Olej100	23	0,973	0,0005	1,0236	0,0133	99,62	0,0133
	25	0,972		0,9836		95,73	

Kalibrace viskozimetru Haake RS100 spočívá v ověření přesnosti odečítání krouticího momentu měřením s viskozimetrickým senzorem Z40 DIN a kalibračním olejem. Princip této metody spočívá v porovnání momentu  $C_H$ , který je sledován řídicím počítačem rotačního viskozimetru, s hodnotou  $C$ , získanou výpočtem ze známých otáček, známé viskozitě  $\eta$  kalibračního oleje při dané teplotě a z upřesňujících kalibračních údajů výrobce o geometrii použitého senzoru. Výsledky kalibračního měření byly zpracovány použitím empirického korelačního faktoru  $\psi_H$

$$\frac{C}{C_H} \equiv \psi_H(C_H) = A_1 \left( 1 + \frac{A_2}{\sqrt{C_H} + A_3 C_H} \right) \quad (2.5)$$

Konstanty v rovnici (2.5) byly stanoveny minimalizací součtu čtverců [23]. Stanovené hodnoty konstant byly následně vloženy do softwaru, pomocí něž se vyhodnocuje viskozita měřených suspenzí. Výsledek kalibrace znázorňuje obr. 8.



**Obr. 8** Korekce nelinearity čtení primárního momentového signálu.  $C$  je moment vypočtený z rovnice (2.5),  $C_H$  je moment zaznamenávaný řídicí jednotkou viskozimetru, křivka je výsledná korekce dle rovnice (2.5).

#### Vlastní měření

Zvolil jsem si měrný systém (viskometrický senzor) a správným způsobem jsem nadávkoval měřený vzorek do měřicí nádoby. V ovládacím programu jsem nastavil podmínky měření vytvořením tzv. „Job“. Zde se nastavila teplota, při které bude probíhat měření (v této diplomové práci jsem teplotu zvolil 25 °C) a smykové napětí (využil jsem rovnovážného krokového testu smykového napětí). Poté proběhlo vlastní měření a výsledná data jsem zpracoval pomocí softwaru VS Work.

### **2.3.5 Měření na přístroji Zetasizer Nano ZS**

Na tomto přístroji jsem měřil závislost zeta potenciálu na pH. Do autotitrátoru jsem vložil titrační roztoky (0,025 M HCl, 0,25 M HCl a 0,25 M NaOH) a správně jsem propojil autotitrátor s měřicí celou v samotném přístroji. pH elektrodu, která je součástí autotitrátoru, jsem nakalibroval dvěma pufrů o pH 4 a 10. Po nastavení parametrů měření (oblast měřeného pH jsem nastavil od hodnoty pH 2 do 12 se změnou pH o 0,5, teplota 23 °C, index lomu 2,5 a absorpenci 3,000) jsem vložil elektrodu do měřeného vzorku, který byl po celou dobu měření míchán magnetickým míchadlem. Následně jsem spustil vlastní měření.

### Příprava měřených vzorků

100 mg pevného vzorku jsem smíchal s 10 ml vody. V měřicí nádobce jsem poté smíchal jednu kapku takto připravené suspenze s 10 ml vody. Takto připravený vzorek jsem následně proměřil. Tento postup přípravy vzorku jsem mohl využít, neboť zeta potenciál nezávisí na koncentraci vzorku [22].



### 3 CÍL PRÁCE

Základními cíli této práce je najít odpovědi na následující otázky

- Jaké jsou hustoty suspenzí?
- Jak pH ovlivňuje stabilitu resp. nestabilitu měřených suspenzí?
- Jak ovlivňuje koncentrace a pH průběh tokových křivek suspenzí?

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Hustoty vzorků titanové běloby a bentonitu

Níže jsou shrnuty v tabulkách výsledky získané při stanovení hustot měřených vzorků postupem popsaným v kapitole (2.3.3).

**Tab. 6** Naměřená a výsledná data stanovení hustoty pro měřené vzorky TiO<sub>2</sub> PK60, TiO<sub>2</sub> PK180 a bentonitu.

Vzorek	Objem vody [cm <sup>3</sup> ]	Konečný objem suspenze [cm <sup>3</sup> ]	Rozdíl hmotností [g]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
PK60	20	25	14,07	2,81
	25	32	19,95	2,85
	30	35	14,45	2,89
PK180	20	25	14,12	2,82
	30	35	14,06	2,81
	40	47	20,1	2,87
Bentonit	20	25	8,33	1,66
	30	35	8,38	1,67
	40	47	11,84	1,69

**Tab. 7** Shrnutí hustot vzorků.

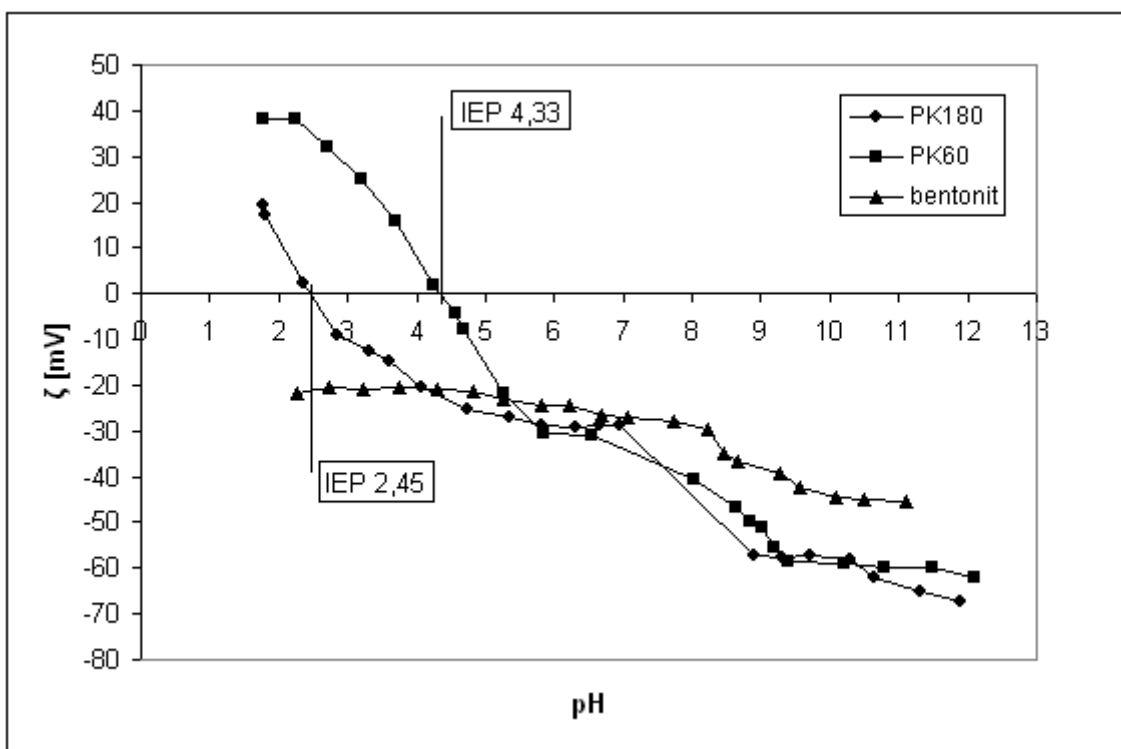
Vzorek	Průměrná hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Směrodatná odchylka [g/cm <sup>3</sup> ]
TiO <sub>2</sub> PK60	2,85	0,03
TiO <sub>2</sub> PK180	2,83	0,03
Bentonit B70	1,67	0,01

*Poznámka: Směrodatná odchylka v tomto případě znamená kvadratický průměr odchylek hodnot od jejich aritmetického průměru.*

Pokud porovnáme hodnoty hustot u všech vzorků je patrné, že nejnižší hustotu má vzorek bentonitu. Z rovnice rychlosti sedimentace je zřejmé, že rychlost sedimentace je úměrná rozdílu hustot částic a disperzního prostředí, čili ve stejném disperzním prostředí budou částice bentonitu sedimentovat nejpomaleji v porovnání se vzorky titanové běloby. Pokud se zaměříme pouze na vzorky titanové běloby, vidíme, že hustoty obou vzorků TiO<sub>2</sub> PK60 a TiO<sub>2</sub> PK180 jsou téměř stejné. Přibližně stejná hustota může být způsobena tím, že částice u obou vzorků mají přibližně stejnou velikost, tím pádem i mezery v co nejtěsnějším uspořádání budou přibližně stejně velké.

## 4.2 Stabilita měřených suspenzí

Stabilitu suspenzí v závislosti na pH je možné posoudit z obr. 9. Obecně platí, že suspenze v rozmezí hodnot zeta potenciálu -30 mV – 30 mV jsou nestabilní. Nestabilita suspenzí je patrná v oblasti kyselého pH u suspenzí PK60, bentonitu a do jisté míry i u vzorku PK180, přičemž při pH přibližně 3 a nižším dochází ke stabilizaci suspenze. V oblasti zásaditého pH (u vzorku PK180 přibližně od pH 7, u vzorku PK60 přibližně od pH 6,5 a u bentonitu od pH asi 8) jsou hodnoty zeta potenciálu pod hranicí -30 mV, čili suspenze jsou stabilní. S nárůstem hodnoty pH klesá hodnota zeta potenciálu, přičemž pro vzorky PK60 a PK180 jsou přibližně stejné a konstantní od pH přibližně 9. Zeta potenciál v oblasti pH 9 a vyšší je asi -65 mV. V této oblasti jsou suspenze nejstabilnější. Pro suspenzi bentonitu nastává konstantní hodnota pH přibližně při pH 10, avšak tato hodnota zeta potenciálu (asi -45 mV) se více blíží oblasti nestabilní suspenze, než v případě předešlých dvou suspenzí.



Obr. 9 Závislost zeta potenciálu na pH pro měřené suspenze.

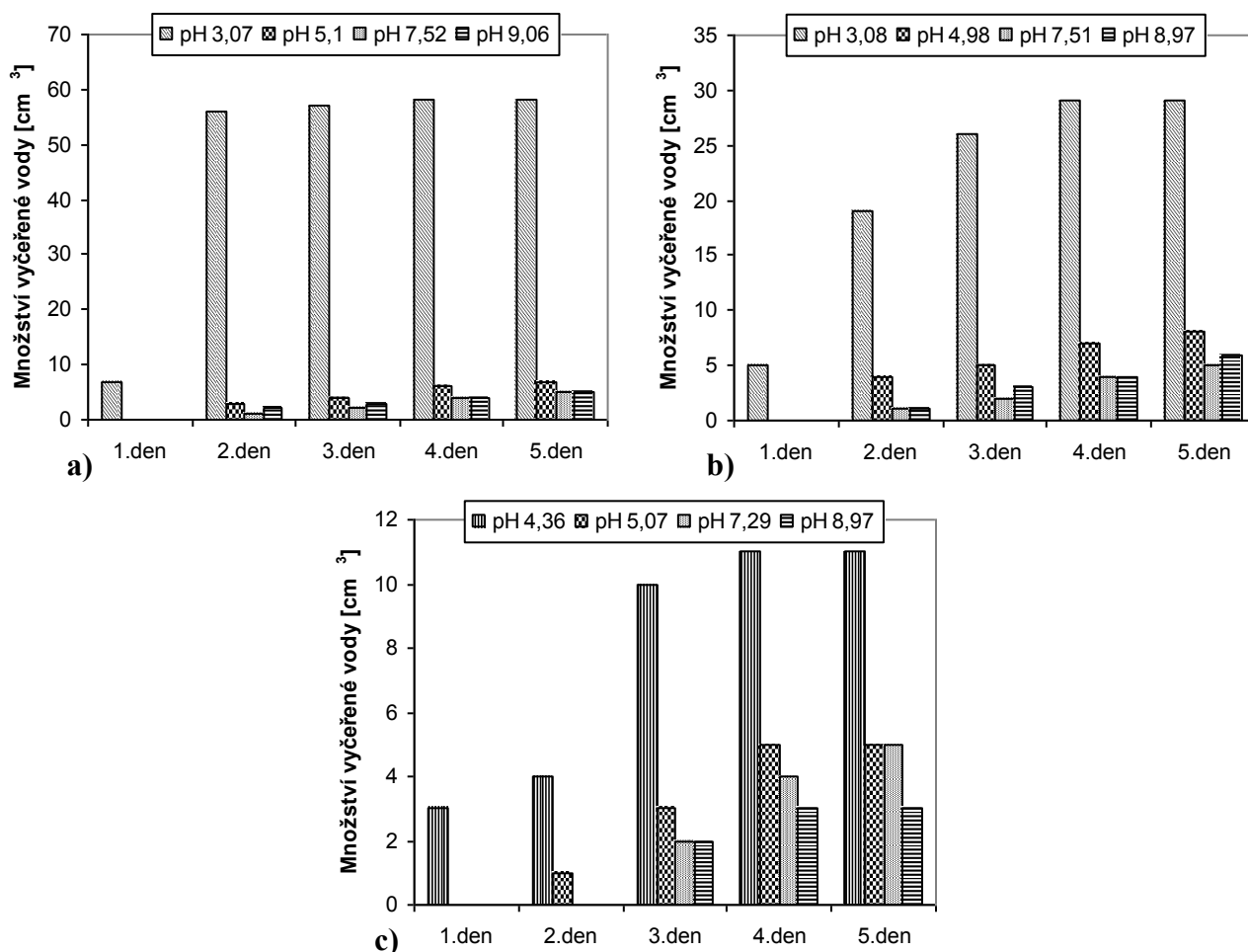
Na obr. 9 jsou znázorněny také izoelektrické body (IEP) suspenzí. Při této hodnotě pH je zeta potenciál roven nule a suspenze jsou nejméně stabilní. U obou vzorků titanové běloby byl tento bod naměřen. Pro suspenzi PK180 je izoelektrický bod při pH 2,45 a pro suspenzi PK60 je tento bod při pH 4,33. Avšak suspenze bentonitu izoelektrického bodu nedosáhla. Je možné, že izoelektrický bod suspenze bentonitu nastane při velmi nízké hodnotě pH. Při takto

nízkých hodnotách pH již zeta potenciál nebyl měřen, protože iontová síla suspenze bude příliš vysoká a může hodnotu zeta potenciálu výrazně ovlivnit.

Nestabilita suspenzí v oblasti kyselého pH se projevuje i na rychlosti sedimentace. Jak je zřejmé z kapitoly 4.3, suspenze s kyselým pH sedimentovaly rychleji než suspenze se zásaditým pH.

### 4.3 Sedimentace

V této kapitole jsou graficky shrnuty výsledky sedimentace suspenzí po dobu pěti dnů pro jednotlivé suspenze v závislosti na pH.



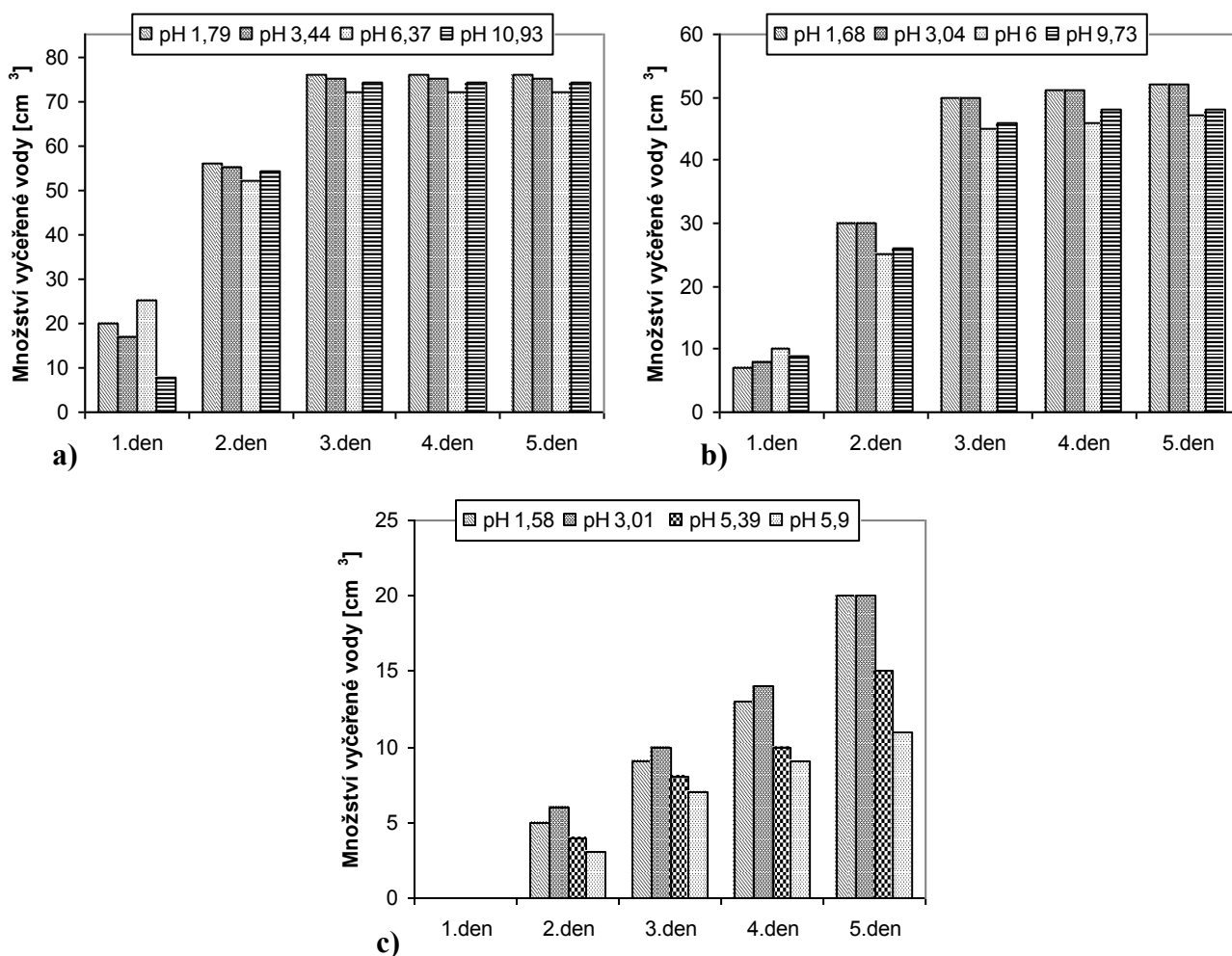
**Obr. 10** Závislost množství vyčerené vody na dni sedimentace pro suspenze PK180 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.

Z obr. 10 je patrné, že při všech třech koncentracích nejrychleji sedimentovaly suspenze s kyselým pH. Můžeme říci, že v tomto případě, čím kyselejší pH, tím suspenze sedimentovala rychleji. U suspenze s objemovou koncentrací 5 % a nejkyslejší pH došlo

k nasedimentování již po prvním dnu a po dobu dalších dnů sedimentace již téměř neprobíhala. Kdežto u suspenzí s objemovou koncentrací 10 % a 20 % došlo k ustavení sedimentační rovnováhy až po třetím dnu.

Díky vysokému množství vyčerené vody u nejkyselějšího pH nelze přesně určit změna množství vyčerené vody u ostatních pH. Tuto změnu vidíme na obr. 13.

Suspenze, u kterých nebylo upravováno pH jsou suspenze s pH 7,52, pH 7,51 a pH 7,29.



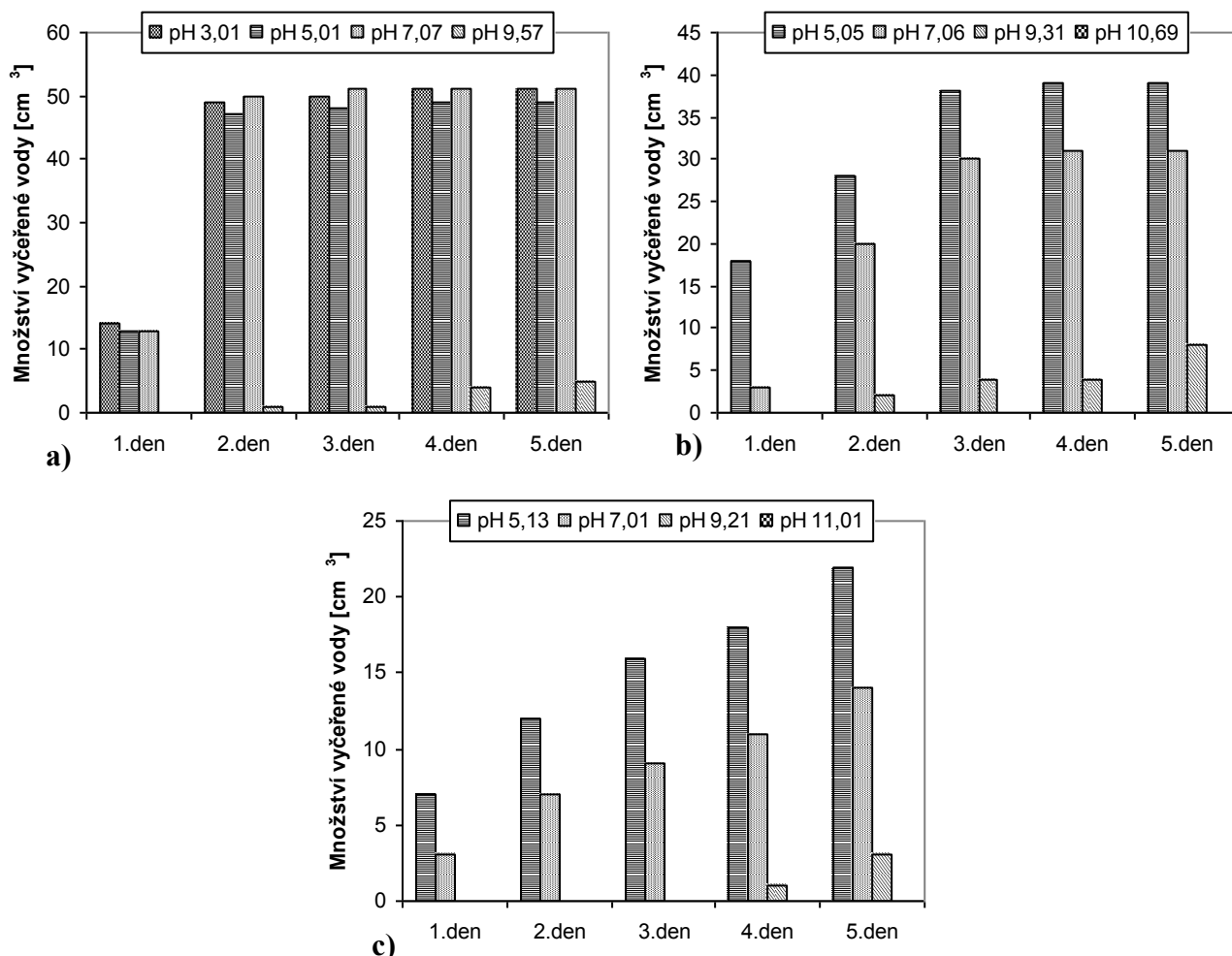
**Obr. 11** Závislost množství vyčerené vody na dni sedimentace pro suspenze PK60 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.

Obdobně jako u suspenzí PK180, tak i suspenze PK60 nejrychleji sedimentují suspenze s nízkou hodnotou pH. Pokud se zaměříme na sedimentace suspenze s objemovou koncentrací 5 %, vidíme, že po druhém dnu sedimentace je nasedimentované množství přibližně stejné u všech hodnot pH a po třetím dnu již k sedimentaci ani nedochází. U ostatních objemových koncentrací 10 % a 20 % již suspenze s velmi kyselou hodnotou pH (pH okolo 1,6 a pH 3) sedimentují přibližně stejnou rychlostí. U suspenze s koncentrací 10 obj. % a 20 obj. %

nedošlo k ustanovení ani po pátém dnu sedimentace a můžeme předpokládat, že sedimentace by i nadále pokračovala.

Jak vypadá změna množství vyčeřené vody v závislosti na jednotlivých dnech u všech hodnot pH je ukázáno na obr. 14.

Suspenze, u kterých nebylo upravováno pH, jsou suspenze s pH 1,79, pH 1,68 a pH 1,58.



**Obr. 12** Závislost množství vyčeřené vody na dni sedimentace pro suspenze bentonitu s koncentracemi a) 10 obj. %, b) 15 obj. %, c) 20 obj. %.

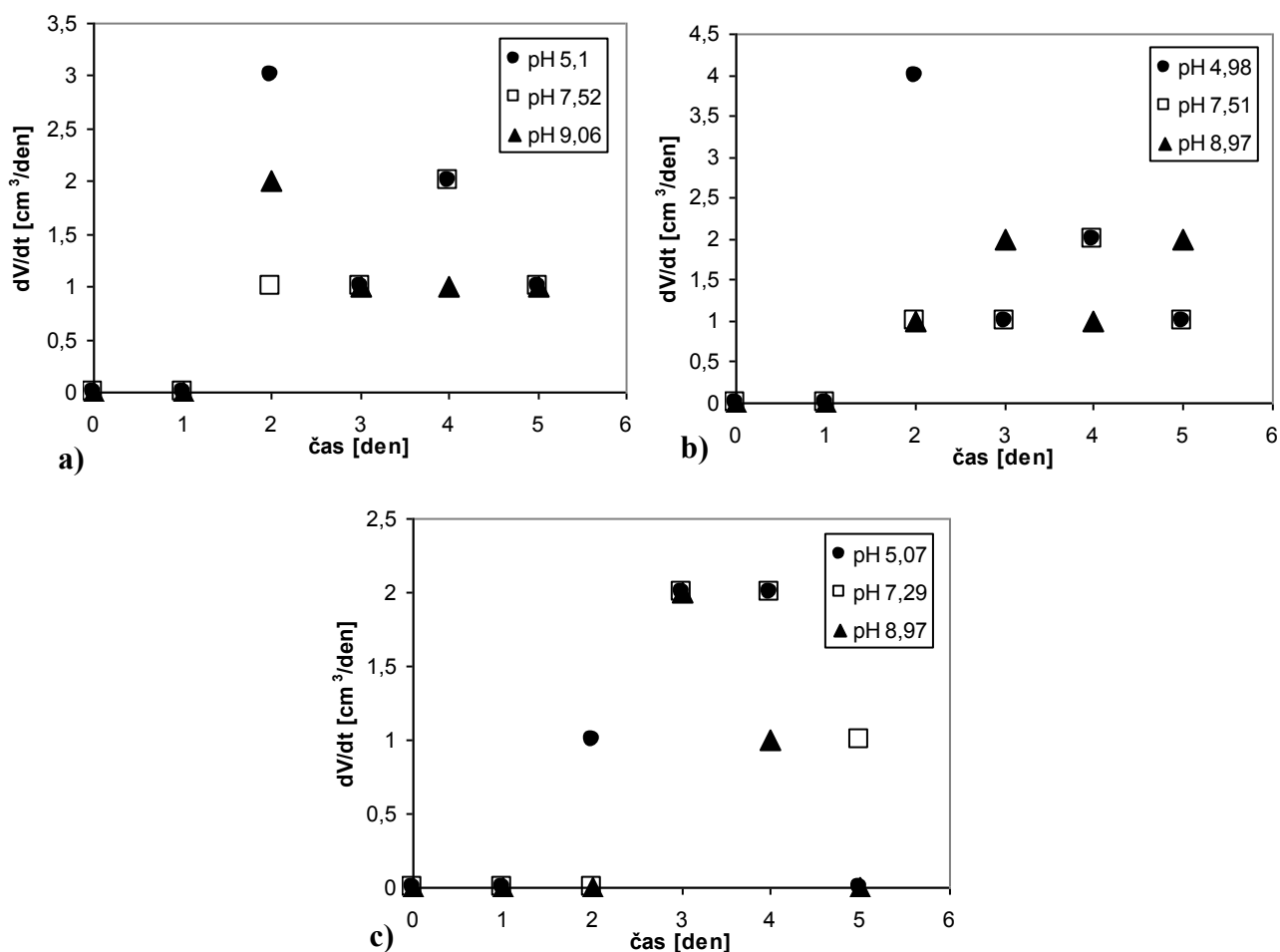
U suspenzí bentonitu vidíme, že rozdíl v množství vyčeřené vody není velký u suspenzí s nejnižší objemovou koncentrací 10 % a kyselým pH včetně pH 7,07. Suspenze s pH 9,57 je suspenze, u které nebylo upravováno pH a sedimentuje nejpomaleji. Suspenze s objemovou koncentrací 15 % a 20 %, u kterých bylo upravováno pH do oblasti zásadité (pH 10,69 a pH 11,01), po dobu pěti dnů nesedimentovaly vůbec.

Suspenze s pH 9,31 a pH 9,21 jsou opět suspenze původní suspenze bez úpravy pH a sedimentační rychlost je malá.

Stejně jako u předchozích suspenzí je změna množství vyčeřené vody znázorněna na obr. 15.

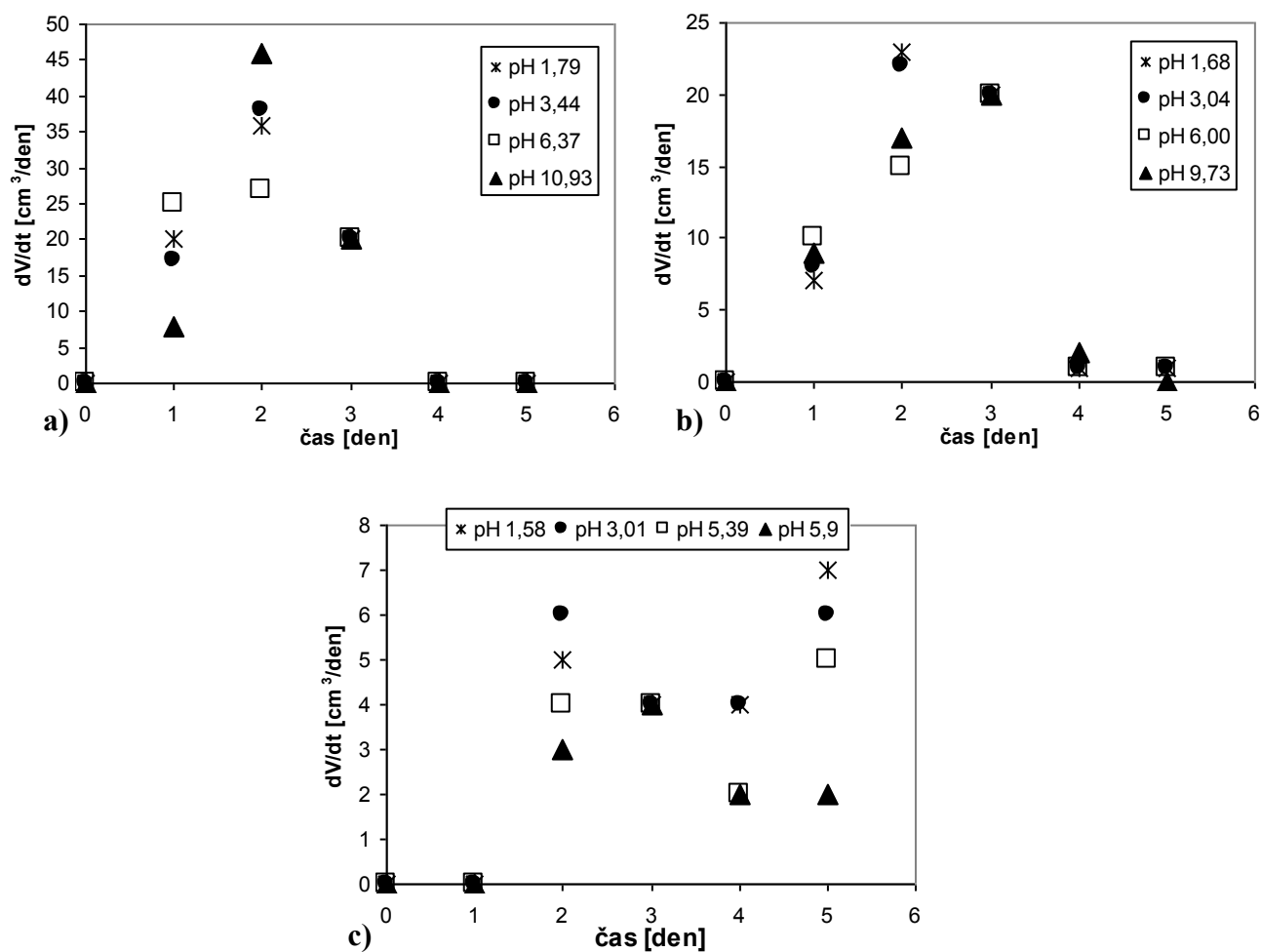
Pokud se zaměříme na všechny původní suspenze, u kterých nebylo upravováno pH zjistíme, že nejpomaleji sedimentovaly suspenze bentonitu, což koresponduje se stanovenou hustotou (viz. kapitola 4.1), která je v porovnání s oběma vzorky  $\text{TiO}_2$  nejnižší.

Na následujících grafech je zaznamenána změna množství vyčerené vody v čase.



**Obr. 13** Změna množství (objemu) vyčerené vody v čase pro suspenze PK180 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.

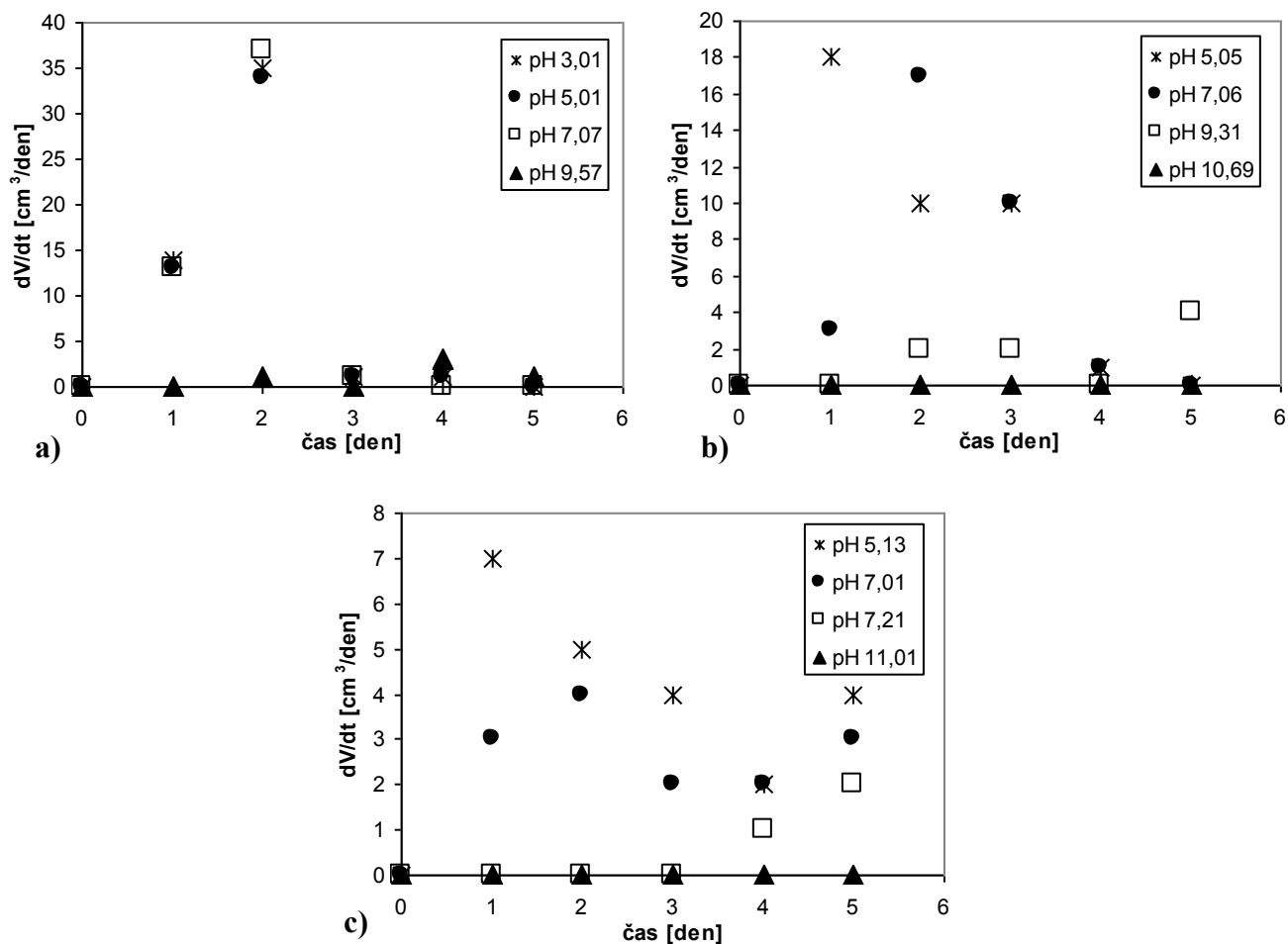
Po pátém dnu sedimentace je změna množství vyčerené vody nulová pouze u suspenzí s objemovou koncentrací 20 % a pH 8,97 a pH 5,07. Můžeme předpokládat, že sedimentace by již dále neprobíhala. U suspenzí s koncentrací 5 obj. % a 10 obj. % je vidět, že největší změna v množství vyčerené vody je mezi druhým a třetím dnem sedimentace. U suspenze s koncentrací 20 obj. % je největší změna mezi třetím a čtvrtým dnem, což znamená, že v této době bude rychlost sedimentace nejvyšší.



**Obr. 14** Změna množství (objemu) vyčeřené vody v čase pro suspenze PK60 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.

U suspenzí PK60 je změna množství vyčeřené vody v čase znázorněna na obr. 14. U suspenze s objemovou koncentrací 5 % je tato změna nulová po čtvrtém dnu u všech hodnot pH a sedimentace by již nejspíš neprobíhala. U ostatních dvou suspenzí s koncentrací 10 obj. % a 20 obj. % je změna objemu vyčeřené vody i po pátém dnu nenulová, čili sedimentace bude i nadále probíhat.



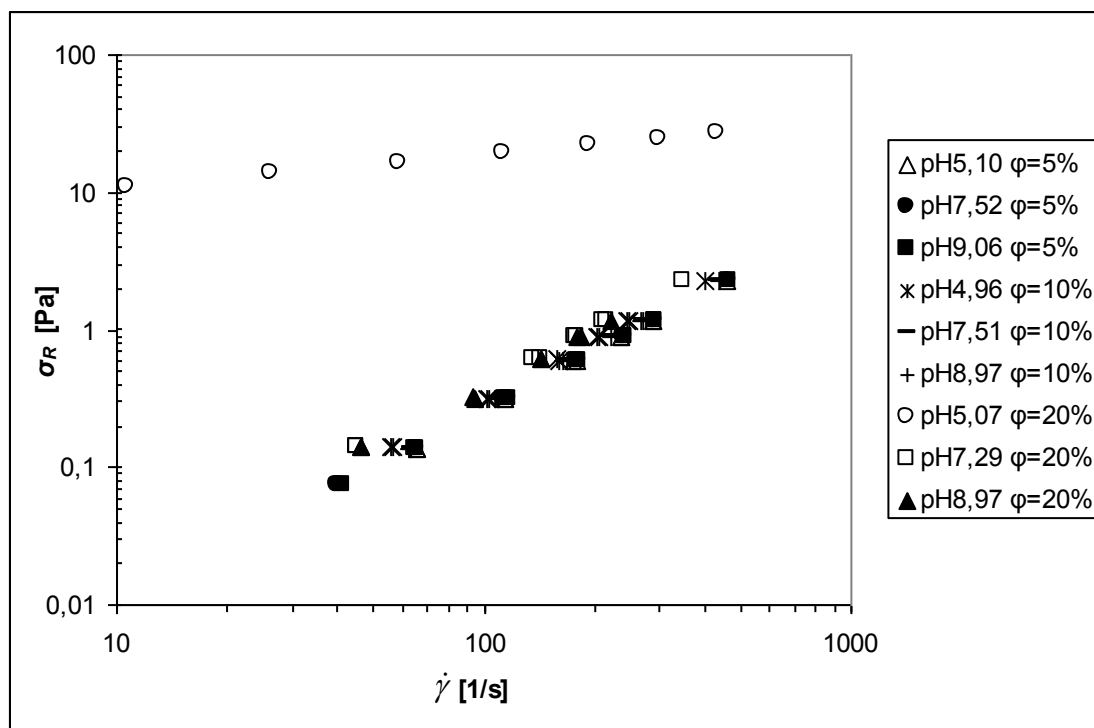


**Obr. 15** Změna množství (objemu) vyčeřené vody v čase pro suspenze bentonitu s koncentracemi a) 10 obj. %, b) 15 obj. %, c) 20 obj. %.

Z obr. 15 vidíme, že u suspenze bentonitu s objemovou koncentrací 10 % suspenze s pH 3,01, pH 5,01 a pH 7,07 sedimentují přibližně stejnou rychlostí. Suspenze s pH 9,57, u které nebylo pH upravováno, sedimentuje nejpomaleji. Suspenze s koncentracemi 15 obj. % a 20 obj. % a nejzásaditějším pH během pěti dnů nesedimentovala vůbec. U suspenzí s těmito dvěma koncentracemi nejrychleji sedimentovaly suspenze s pH ~ 5.

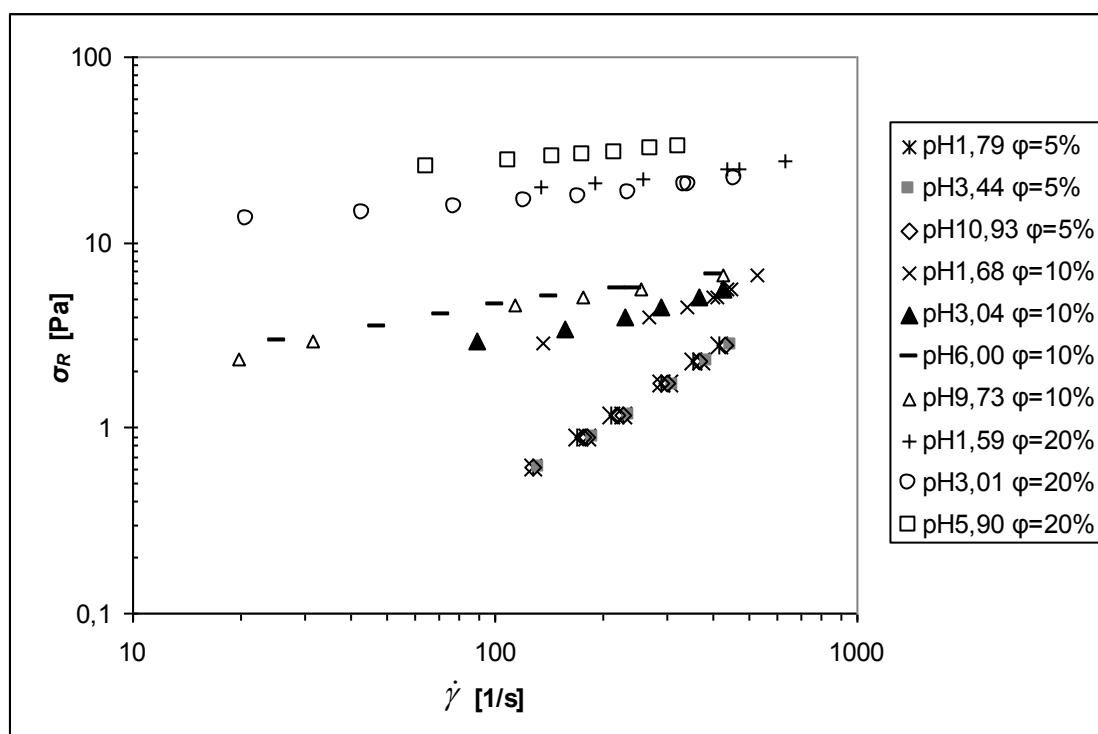
## 4.4 Viskozita

V následujícím textu se zaměřím na tokové křivky jednotlivých měrných suspenzí v závislosti na pH a koncentraci pevné fáze.



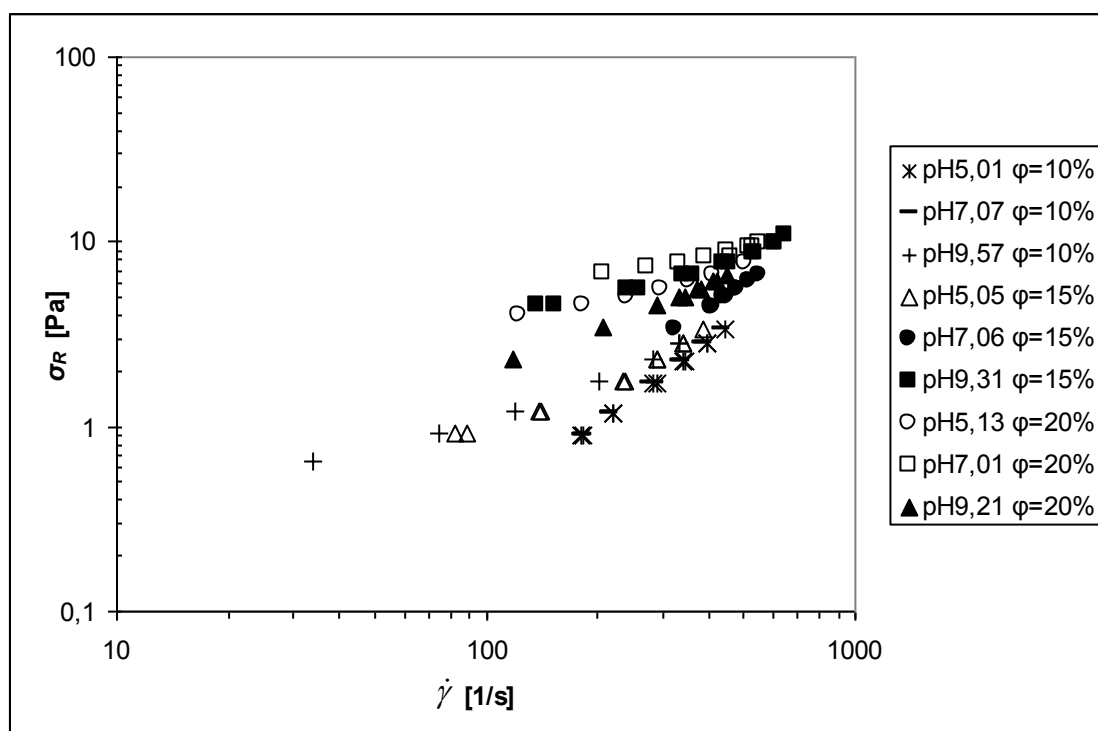
**Obr. 16** Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze PK180 (označení  $\varphi$  v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze).

U tokových křivek suspenze PK180 (obr. 16) vidíme, že nejvyšší konzistenci má suspenze s objemovou koncentrací 20 % a pH 5,07. Tomuto odpovídá i největší viskozita, avšak ze suspenzí s takovou objemovou koncentrací, u kterých bylo možné tokovou křivku stanovit, tato suspenze nejrychleji sedimentuje. Nejnižší konzistenci, resp. viskozitu vykazují vzorky s objemovou koncentrací 5 %, ale v porovnání s koncentrací 10 % nejsou rozdíly příliš velké. Pro nejnižší hodnoty pH při všech koncentracích nebylo možné tokové křivky stanovit, jelikož suspenze rychle sedimentují.



**Obr. 17** Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze PK60 (označení  $\varphi$  v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze).

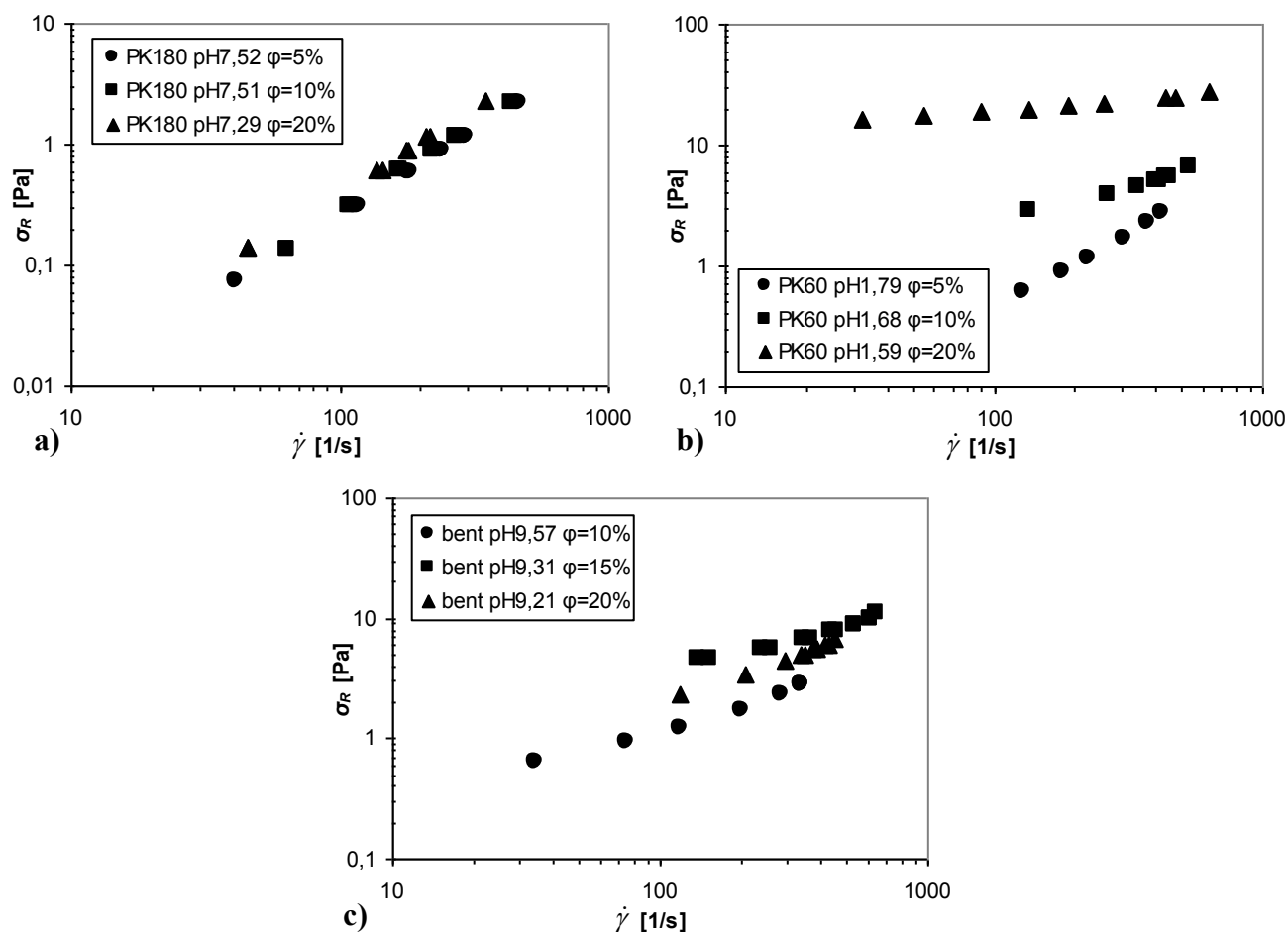
Suspenze měřeného vzorku PK60 (obr. 17) mají největší konzistenci opět při koncentraci 20 %, ale při vyšším pH (pH 5,9), což je způsobené patrně tím, že pH vzorku, u kterého nebylo upravováno pH, je příliš nízké (pH 1,59) a přidáváním roztoku NaOH se stává suspenze vazčí. Na rozdíl od vzorku PK180 je u vzorku PK60 již zřejmější, že konzistence suspenzí s koncentrací 10 % je větší, než konzistence suspenzí s koncentrací 5 %, kde viskozita už nezávisí na hodnotě pH.



**Obr. 18** Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze bentonitu (označení  $\varphi$  v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze).

U suspenzí bentonitu (obr. 18) je konzistence jednotlivých suspenzí nejméně přehledná. Ale i přesto můžeme říci, že stejně jako u předchozích suspenzí největší viskozitu vykazují suspenze s největší objemovou koncentrací 20 % a naopak nejnižší viskozita je u suspenzí s koncentrací 10 %. Avšak u jednotlivých koncentrací nemůžeme z grafu zjistit, jak konzistenci ovlivňuje pH.

Zajímavé je také porovnání tokových křivek pouze suspenzí, u kterých nebylo upravováno pH (obr. 19).



**Obr. 19** Tokové křivky suspenzí bez úpravy pH a) PK180, b) PK60, c) bentonit.

U suspenzí bez úpravy pH vidíme, že tokové křivky suspenze PK180 s koncentrací 5 obj. % a 10 obj. % jsou téměř shodné. O něco větší konzistenci vykazuje suspenze s koncentrací 20 obj. %. U suspenzí bentonitu je již jasněji vidět rozdíl v konzistencích jednotlivých suspenzí s rozdílnou koncentrací, přičemž konzistence stoupá se zvyšující se koncentrací. Největší rozdíl je vykazují suspenze PK60, kde opět nejvíce vazká je suspenze s největší koncentrací.

## ZÁVĚR

Cílem práce bylo zjistit v první řadě hustotu měřených vzorků a následně stabilitu suspenzí těchto vzorků různých koncentrací a různých hodnot pH a také průběh tokových křivek těchto suspenzí.

Hustoty vzorků titanové běloby PK180 a PK60 jsou přibližně stejné. Hustota vzorku PK180 je  $2,83 \text{ g/cm}^3$ , hustota vzorku PK60 je rovna  $2,85 \text{ g/cm}^3$ . Hustota vzorku bentonitu je nejnižší, a to  $1,67 \text{ g/cm}^3$ . S hustotou koresponduje i rychlost sedimentace jednotlivých suspenzí, u kterých nebylo upravováno pH. Suspenze bentonitu sedimentují podstatně pomaleji, než suspenze PK180 a PK60.

Dále bylo zjištěno, že měřené suspenze v oblasti kyselého pH jsou nestabilní. S rostoucím pH do oblasti zásaditého se suspenze stávají stabilnější. Suspenze PK180 a PK60 jsou nejstabilnější okolo pH 9 a vyšším, kdy nedochází již k další výrazné změně zeta potenciálu. Suspenze bentonitu je nejstabilnější okolo pH 10 a vyšším, poté se zvyšováním pH zeta potenciál již téměř nemění. Izoelektrické body suspenzí byly nalezeny jen u vzorků PK180 resp. PK60 a jejich hodnota je pH 2,45 resp. pH 4,33.

Tokové křivky měřených suspenzí znázorňují, že obecně pro měřené suspenze platí, že největší konzistenci vykazují vzorky s nejvyšší hodnotou objemové koncentrace (20 %) a kyselým pH. Se snižující se koncentrací konzistence suspenzí klesá. Suspenze s kyselým pH sice vykazují nejvyšší konzistence, ale platí pro ně, že nejrychleji sedimentují a hodnota zeta potenciálu poukazuje na to, že jsou nejméně stálé.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ARULANANDAM, S., LI, D. Determining Zeta Potential and Surface Conductance by Monitoring the Current in Electro-osmotic Flow. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000, 225, s. 421-428.
- [2] SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry 4<sup>th</sup> ed.*. Oxford (Velká Británie): Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0 7506 1182 0.
- [3] VOJUCKIJ, S.S. *Kurs koloidní chemie*. Praha: SNTL, 1984. ISBN 04-621-84.
- [4] Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 28.7.2005 [cit. 2011-02-03]. Modely elektrické dvojvrstvy. Dostupné z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/modely\\_elektricke\\_dvojvrstvy.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html)>.
- [5] DELGADO, A.V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., HUNTER, R.J., KOOPAL, L.K., LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 309, s. 194-224.
- [6] HUNTER, R.J. *Introduction to Modern Colloid Science*. New York: Oxford University Press Inc., 1993. ISBN 0-19-855386-2.
- [7] JACOBASCH, H.J., BAUBÖCK, G., SCHURZ, J. Problems and results of zeta-potential measurements on fibers. *Colloid & Polymer Science*. 1985, 263, s. 3-24.
- [8] Zeta Potential Using Laser Doppler Electrophoresis. MALVERN INSTRUMENTS LTD. *Zeta Potential Using Laser Doppler Electrophoresis* [online]. ©Copyright 2011 [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: [http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta\\_potential/zeta\\_potential\\_LDE.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm)
- [9] PALARČÍK, J. *Studium vlivu pH na zeta potenciál titanové běloby*. Univerzita Pardubice, 2003. 98 s. Diplomová práce.
- [10] MARSALEK, R., POSPISIL, J., TARABA, B. The influence of temperature on the adsorption of CTAB on coals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*. 2011, 1-3, s. 80-85.
- [12] HUNTER, R.J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London: Academic Press Inc., 1981. ISBN 0-12-361960-2.
- [13] Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes. MALVERN INSTRUMENTS LTD. *Zeta Potential Using Laser Doppler Electrophoresis* [online]. ©Copyright 2011 [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf>

- [14] ŠULCOVÁ, P. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Univerzita Pardubice 2000. ISBN 80-7194-305-3 – skriptá.
- [15] BOSCHINI, F., RULMONT, A., CLOOTS, R., MORENO, R. Colloidal stability of aqueous suspension of barium zirconate. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, 25, s. 3195-3201.
- [16] AMORÓS, J.L., BELTRÁN, V., SANZ, V., JARQUE, J.C. Electrokinetic and rheological properties of highly concentrated kaolin dispersions: Influence of particle volume fraction and dispersant concentration. *Applied Clay Science*. 2010, 49, s. 33-43.
- [17] GOH, R., LEONG, Y.K., LEHANE, B. Bentonite slurries - zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behaviour. *Rheol Acta*. 2011, 50, s. 29 - 38.
- [18] VERONOVSKI, N., ANDREOZZI, P., LA MESA, C., SFILIGOJ-SMOLE, M., RIBITSCH, V. Use of Gemini surfactants to stabilize TiO<sub>2</sub> P25 colloidal dispersions. *Colloid Polym Sci*. 2010, 288, s. 387 - 394.
- [19] WEIN, O. *Úvod do reologie*. VUT Brno. 1996. – skriptá.
- [20] BARNES, H.A. *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales: Aberyswyth, 2000. ISBN 0-9538032-0-1.
- [21] Návod k použití měřicího systému RheoStress RS100 – technická dokumentace firmy Haake
- [22] Zetasizer Nano příručka pro uživatele – technická dokumentace firmy Malvern Instruments Ltd.
- [23] VEČEŘ, M. *Experimentální studium zdánlivého skluzu při stěně*. VŠCHT, 2004. Disertační práce.



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

$\varphi^0$	potenciál povrchu tuhé fáze
$\varphi$	elektrický potenciál
$x$	vzdálenost
$\delta$	tloušťka dvojvrstvy
$\zeta$	elektrokinetický, zeta potenciál
$\psi^d$	potenciál v difúzní části dvojvrstvy
$\psi$	elektrický potenciál
$\psi^0$	potenciál tuhé fáze
$\sigma^0$	hustota náboje tuhé fáze
$d^{\text{ek}}$	vzdálenost roviny skluzu
$v$	rychlost pohybu částic
$\mu_e$	elektroforetická pohyblivost
$E$	intenzita elektrického pole
$\varepsilon_r$	permitivita kapaliny
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$\eta$	dynamická viskozita
$\tau$	smykové napětí
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost
$\Omega$	úhlová rychlost
$\rho$	hustota oleje
$\nu$	kinematická viskozita
$\varphi$	objemová koncentrace
$\sigma_R$	smykové napětí
$U_e$	elektroforetická mobilita
$f(k\alpha)$	Henryova funkce
$M_d$	kroutící moment
$A$	smykový faktor
$M$	střihový faktor
$R_a$	poloměr vnějšího válce měrného systému válec – válec
$R_i$	poloměr vnitřního válce měrného systému válec – válec
$L$	délka válce

IEP	izoelektrický bod
IHL	vnitřní Helmholtzova vrstva
IHP	vnitřní Helmholtzova plocha
OHL	vnější Helmholtzova vrstva
OHP	vnější Helmholtzova plocha

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> Helmholtzova elektrická dvojrstva s vyznačeným lineárním poklesem potenciálu/ volně překresleno dle [3].	12
<b>Obr. 2</b> Gouyho – Chapmanova elektrická dvojrstva s vyznačeným potenciálovým spádem/ volně překresleno dle [3].	13
<b>Obr. 3</b> Schématické znázornění struktury elektrické dvojrstvy podle Sternovy teorie s vyznačeným potenciálovým spádem [2].	14
<b>Obr. 4</b> Schématické znázornění nábojů a potenciálů na kladně nabitém rozhraní [5].	15
<b>Obr. 5</b> Metody elektrokinetického měření/ volně překresleno dle [7].	16
<b>Obr. 6</b> Zeta potenciál/ volně překresleno dle [8].	17
<b>Obr. 7</b> Schématické znázornění měrného systému válec – válec, $L$ je délka válce, $R_l$ je poloměr vnitřního válce, $R_a$ poloměr vnějšího válce, $a$ je vzdálenost ode dna nádoby, $\alpha$ je úhel kužele/ volně překresleno dle [19].	25
<b>Obr. 8</b> Korekce nelinearity čtení primárního momentového signálu. $C$ je moment vypočtený z rovnice (2.5), $C_H$ je moment zaznamenávaný řídicí jednotkou viskozimetru, křivka je výsledná korekce dle rovnice (2.5).	29
<b>Obr. 9</b> Závislost zeta potenciálu na pH pro měřené suspenze.	33
<b>Obr. 10</b> Závislost množství vyčeřené vody na dni sedimentace pro suspenze PK180 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. % .	34
<b>Obr. 11</b> Závislost množství vyčeřené vody na dni sedimentace pro suspenze PK60 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. % .	35
<b>Obr. 12</b> Závislost množství vyčeřené vody na dni sedimentace pro suspenze bentonitu s koncentracemi a) 10 obj. %, b) 15 obj. %, c) 20 obj. %.	36
<b>Obr. 13</b> Změna množství (objemu) vyčeřené vody v čase pro suspenze PK180 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.	37
<b>Obr. 14</b> Změna množství (objemu) vyčeřené vody v čase pro suspenze PK60 s koncentracemi a) 5 obj. %, b) 10 obj. %, c) 20 obj. %.	38
<b>Obr. 15</b> Změna množství (objemu) vyčeřené vody v čase pro suspenze bentonitu s koncentracemi a) 10 obj. %, b) 15 obj. %, c) 20 obj. %.	39
<b>Obr. 16</b> Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze PK180 (označení $\varphi$ v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze).	40
<b>Obr. 17</b> Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze PK60 (označení $\varphi$ v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze).	41

<b>Obr. 18</b> Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro suspenze bentonitu (označení $\varphi$ v legendě označuje objemovou koncentraci suspenze). .....	42
<b>Obr. 19</b> Tokové křivky suspenzí bez úpravy pH a) PK180, b) PK60, c) bentonit. ....	43

## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1</b> Specifikace měřených vzorků titanové běloby Pretiox. ....	23
<b>Tab. 2</b> Specifikace měrného systému. ....	25
<b>Tab. 3</b> Množství $\text{TiO}_2$ a destilované pro přípravu měrných suspenzí s různým objemovým zlomkem. ....	27
<b>Tab. 4</b> Charakteristiky použitých kapilárních viskozimetrů. ....	28
<b>Tab. 5</b> Fyzikální vlastnosti kalibračního oleje. ....	28
<b>Tab. 6</b> Naměřená a výsledná data stanovení hustoty pro měřené vzorky $\text{TiO}_2$ PK60, $\text{TiO}_2$ PK180 a bentonitu. ....	32
<b>Tab. 7</b> Shrnutí hustot vzorků. ....	32

## PŘÍLOHY

**Tab. I** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK180 koncentrace 5 obj. %.

pH 5,1		pH 7,52		pH 9,06	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
65,44301	0,1353	39,95509	0,0741	65,18558	0,1354
113,7267	0,3135	65,92449	0,1351	113,7493	0,3135
175,5915	0,5999	113,6239	0,3136	179,7097	0,5985
235,6822	0,878	178,2839	0,599	241,2395	0,8762
288,3626	1,1535	240,8821	0,8764	293,5252	1,1519
458,8215	2,2403	292,8178	1,1521	465,7952	2,2382
288,9876	1,1533	465,1423	2,2384	292,7863	1,1521
236,7294	0,8777	292,8188	1,1521	242,0591	0,876
179,1304	0,5987	240,3262	0,8765	181,9278	0,5978
113,7019	0,3136	181,3002	0,598	116,7909	0,3125
65,47734	0,1353	116,6815	0,3125	65,48768	0,1353
		65,42902	0,1353	41,20762	0,0736
		41,00399	0,0737		

**Tab. II** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK180 koncentrace 10 obj. %.

pH 4,96		pH 7,51		pH 8,97	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
55,84502	0,1388	63,24068	0,1361	62,61417	0,1363
102,3651	0,3174	107,6602	0,3156	107,1715	0,3158
157,6833	0,6057	165,5853	0,6031	164,1283	0,6036
202,3462	0,8885	220,731	0,8827	268,432	1,1597
243,868	1,1674	270,8031	1,159	438,2254	2,2465
398,9322	2,2583	432,4267	2,2482	271,9294	1,1586
247,8511	1,1661	270,3428	1,1591	221,96	0,8823
205,7953	0,8874	220,406	0,8828	168,6895	0,6021
159,764	0,605	169,216	0,6019	109,1933	0,3151
102,8897	0,3172	109,5293	0,315	63,44207	0,136
56,24276	0,1387	63,63403	0,1359		

**Tab. III** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK180 koncentrace 20 obj. %.

pH 5,07		pH 7,29		pH 8,97	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
432,6177	27,37	45,20443	0,1427	46,24614	0,1423
301,6662	24,674	143,0239	0,6104	93,9337	0,3202
194,0194	21,973	180,2759	0,8955	142,8722	0,6104
112,6502	19,265	210,8187	1,1776	180,2823	0,8955
58,38643	16,553	347,7483	2,2738	220,8181	1,1745
26,32543	13,836	215,0015	1,1764	184,35	0,8942
10,59343	11,118	176,0383	0,8968	143,0706	0,6104
		136,5536	0,6125	93,27639	0,3205
		45,25442	0,1427	46,28506	0,1423

**Tab. IV** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK60 koncentrace 5 obj. %.

pH 1,79		pH 3,44		pH 10,93	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
168,9757	0,8991	447,0282	2,8025	175,7384	0,8969
209,571	1,178	384,3457	2,2627	217,4189	1,1756
287,2858	1,7276	311,1515	1,7203	287,4445	1,7275
353,0709	2,2722	235,3069	1,17	432,4742	2,8069
416,8169	2,8116	187,1188	0,8933	366,5028	2,2681
370,0695	2,267	132,4155	0,6138	299,226	1,7239
303,2987	1,7227			224,7581	1,1733
225,4789	1,1731			178,6568	0,896
179,9054	0,8956			127,4332	0,6154
128,1077	0,6152				

**Tab. V** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK60 koncentrace 10 obj. %.

pH 1,68		pH 3,04		pH 6		pH 9,73	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
411,8099	5,0138	427,0647	5,5552	240,4565	5,6098	425,8392	6,6451
450,1547	5,5484	423,9137	5,5561	399,4237	6,6529	253,9794	5,6059
530,8042	6,6145	364,8259	5,0276	217,0599	5,6167	174,2525	5,0835
436,4222	5,5525	287,5694	4,5033	140,4387	5,0934	114,1556	4,5543
401,2815	5,0169	229,2154	3,972	100,1163	4,5584	31,28432	2,9266
340,828	4,4877	156,0315	3,443	71,07405	4,0187	19,53169	2,3726
266,2295	3,9611	89,50886	2,9092	46,94495	3,4753		
135,6392	2,8955			24,8647	2,9285		

**Tab. VI** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro PK60 koncentrace 20 obj. %.

pH 1,59		pH 3,01		pH 5,9	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
469,7441	24,624	20,64293	13,293	64,72428	25,29
634,4819	27,31	42,92094	14,376	108,6667	27,465
435,5335	24,634	77,74805	15,456	145,4942	28,548
255,2124	21,955	120,7456	16,534	175,4411	29,633
189,4699	20,881	170,5408	17,611	215,2547	30,716
134,4357	19,805	233,1985	18,684	269,645	31,794
90,2853	18,726	342,852	20,29	321,8529	32,873
55,16788	17,645	458,086	21,895		
32,47769	16,56	332,9326	20,293		

**Tab. VII** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro bentonit koncentrace 10 obj. %.

pH 3,01		pH 5,01		pH 5,07		pH 9,57	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
125,0356	0,6162	181,4968	0,8951	181,9163	0,895	34,01421	0,6455
181,9756	0,895	219,5761	1,1749	215,9854	1,176	74,6731	0,9288
223,4375	1,1737	290,6113	1,7265	286,8748	1,7277	119,602	1,206
293,7284	1,7256	346,6699	2,2741	337,9875	2,2767	202,2292	1,7535
351,2491	2,2727	396,1565	2,8177	385,6461	2,8209	282,0309	2,2936
406,8603	2,8145	447,0712	3,3567	434,3516	3,3605	333,3059	2,8365
460,3075	3,3528	395,0213	2,8181	384,7344	2,8211	335,2879	2,8359
405,2933	2,815	340,8588	2,2758	332,9707	2,2782		
349,5195	2,2732	282,0065	1,7292	275,7019	1,7311		
289,1719	1,727	221,3824	1,1744	216,7566	1,1758		
222,8014	1,1739	182,3307	0,8949	182,1217	0,8949		
182,1415	0,8949						

**Tab. VIII** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro bentonit koncentrace 15 obj. %.

pH 5,05		pH 7,06		pH 9,31	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
82,44091	0,9264	414,4306	4,466	152,9398	4,5429
140,9826	1,1994	448,3536	5,0031	260,4275	5,604
238,7915	1,7424	481,4983	5,5393	363,619	6,6634
291,0212	2,2909	516,7477	6,074	457,1465	7,7241
340,7695	2,8343	548,7024	6,6092	532,8205	8,7897
387,1489	3,3745	513,5849	6,0749	608,1751	9,8554
340,2237	2,8344	480,0914	5,5397	642,938	10,933
289,9152	2,2912	441,2872	5,0052	609,2775	9,8551
235,0734	1,7435	408,015	4,4679	530,3585	8,7904
139,178	1,1999	325,0016	3,3929	437,2478	7,7299
89,01006	0,9243			342,3917	6,6695
				240,4285	5,6098
				138,2751	4,5472

**Tab. IX** Výsledná data smykového napětí a rychlosti pro bentonit koncentrace 20 obj. %.

pH 5,13		pH7,01		pH 9,21	
$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]	$\dot{\gamma}$ [1/s]	$\sigma_R$ [Pa]
503,6042	7,7105	459,0589	8,2674	346,0649	5,0331
412,307	6,6491	526,4396	9,3354	384,623	5,5676
353,4494	6,1218	552,6231	9,8717	423,5016	6,1013
297,939	5,593	519,0211	9,3375	452,1864	6,6375
241,5279	5,0638	449,1211	8,8142	413,6824	6,1042
182,1974	4,5343	391,9581	8,287	373,1776	5,571
123,6205	4,0032	334,8321	7,7598	332,962	5,0369
		272,9602	7,234	291,7046	4,5021
		208,115	6,7088	206,8694	3,428
				118,2283	2,3429